



TITLE:

角度依存トンネルスペクトルの観測による異方的高温超電導体  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>のd波対称性の検証(修士論文(1999年度))

AUTHOR(S):

山崎, 真嗣

---

CITATION:

山崎, 真嗣. 角度依存トンネルスペクトルの観測による異方的高温超電導体  
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>のd波対称性の検証(修士論文(1999年度)). 物性研究 2000, 75(2): 238-275

ISSUE DATE:

2000-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96901>

RIGHT:

---

**修士論文** (1999年度)

---

角度依存トンネルスペクトルの観測による  
異方的高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の  
 $d$ 波対称性の検証

山崎 真嗣

東京工業大学大学院 理工学研究科 物性物理学専攻

## 目 次

<b>第1章 序論</b>	<b>239</b>
1.1 実験の背景	239
1.2 トンネル理論	240
1.3 ZBCP の磁場によるスプリット	243
1.4 トンネルスペクトルの理論曲線	243
<b>第2章 実験装置とその原理</b>	<b>246</b>
2.1 レーザーアブレーション	246
2.2 電子ビーム蒸着装置	247
2.3 フォトリソグラフィー	248
2.4 エッチング	249
2.4.1 Ar イオンミリング	250
2.4.2 集束イオンビームエッチング	251
2.5 原子間力顕微鏡 (AFM)	252
2.6 X線回折	253
2.7 測定系	254
2.7.1 抵抗-温度特性の測定	254
2.7.2 トンネルスペクトルの測定	255

<b>第3章</b>	<b>試料の作製と評価</b>	<b>256</b>
3.1	試料の作製	256
3.1.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製と層間絶縁層の蒸着	257
3.1.2	パターニング	258
3.1.3	クリーニングと常伝導層蒸着	258
3.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性評価	260
3.3	試料の結晶性と接合面の評価	260
3.3.1	原子間力顕微鏡による表面像	261
3.3.2	X線回折による $c$ 軸配向評価	261
3.3.3	X線極点図形による $ab$ 面内配向評価	262
3.3.4	接合面の平坦性の評価	263
<b>第4章</b>	<b>トンネルスペクトルの測定</b>	<b>264</b>
4.1	アニールによる接合の改善	264
4.2	トンネルスペクトルの角度依存性	265
4.2.1	(100), (110) 接合のトンネルスペクトルの比較	265
4.2.2	角度依存トンネルスペクトルの測定	266
4.3	トンネルスペクトルの温度依存性	268
4.4	トンネルスペクトルの磁場依存性	269
4.5	ギャップ構造の角度依存性	270
<b>第5章</b>	<b>結論</b>	<b>272</b>
<b>第6章</b>	<b>謝辞</b>	<b>273</b>

# 第1章 序論

## 1.1 実験の背景

高温超伝導体はその物性においても不明な点が多く、現在さまざまな観点から実験が進められている。その中で最も注目を集めているのが、高温超伝導体における電子対の波動関数の対称性についての実験である。従来の金属超伝導体では波動関数は等方的な  $s$  波であるとされているが、現在、高温超伝導体の波動関数は  $d_{x^2-y^2}$  対称性をもつことが広く知られている。この対状態はフェルミ面上のエネルギーギャップが0となる節（ノード）をもち、(110) 方向のノードをまたいでペア・ポテンシャルの位相が  $\pi$  だけずれ、符号変化している。このような位相差の存在を示す実験の中で代表的なものは Josephson 接合を

用いた  $\pi$  接合の実験であるが<sup>[1,2]</sup>、この実験は磁場に影響されやすく、磁束のトラップによっても同様の結果が出る可能性があるという指摘がある<sup>[3]</sup>。

近年の理論研究では、常伝導金属-超伝導体接合界面におけるアンドレーエフ反射が波動関数の位相変化に依存し、この反射によってアンドレーエフ束縛状態が形成されることからオーダーパラメーターの対称性に関して有益な情報が得られることを示している<sup>[4,5]</sup>。つまり、もし高温超伝導体が等方的な  $s$  波をもつならば束縛状態は形成されないため、この束縛状態の存在が高温超伝導体の  $d$  波対称性の明確な証拠となり得るのである。一連の研究で名古屋大学の田仲助教授達は、接合界面に垂直な方向から  $d$  波超伝導体の  $a$  軸方向がずれると、理想的な界面においてゼロバイアス・コンダクタンス・ピーク (Zero-bias Conductance Peak: ZBCP) が観測されるということを示した<sup>[5-7]</sup>。ZBCP は  $d_{x^2-y^2}$  波では (110) 面で最大値をとり、(110) 面から (100), (010) 面へと接合面を変化させるにしたがって最大値から 0 へと連続的に変化していく。一方、 $d_{xy}$  波では ZBCP の最大値は (100) 面で観測され、 $s$  波では接合方向に依らず ZBCP は現れない。このように、ZBCP の接合方向への依存性を観測することで、フェルミ面上でのオーダーパラメーターの符号変化の確証を得ることができる。

ZBCP はこれまでに、平面積層型の S/I/N 接合<sup>[8,9]</sup> や走査トンネル顕微鏡 (STM)<sup>[10]</sup> を用いた準粒子トンネル実験で観測されてきた。しかしながら、薄膜の表面には必然的にかなりの量のグレインが発生してしまうし、単結晶では (001) 面以外の面を出そうとすると機械的研磨を行う必要があるので、この実験に必要とされる均一な表面を得るのは難しい。表面の荒さは ZBCP の観測に大きな影響を及ぼしてしまう。また、現在までの実験では異なる結晶方向をもつサンプルを個別に用意して行われていた。そのため、同一条件下で作製された接合間でのトンネルコンダクタンスの直接的な比較が出来なかった。

そこで、我々は高温超伝導体として  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO)、常伝導金属として Ag を用いて S/N ランプエッジ接合を作製し、準粒子トンネルの実験を行った。ランプエッジ接合は非常に小さな接合面積をもち、サンプルの結晶方向に対する接合角度を容易に制御することができる。そして、結晶の  $a$  軸方向に対して  $0^\circ$ 、もしくは  $45^\circ$  以外の角度を作製できる唯一の方法である。今回の実験では、複数の異なる角度をもつ S/N ランプエッジ接合を同一基板上に作製し、それらのトンネルスペクトルの比較を行った。

## 1.2 トンネル理論

1960 年、I. Giaever は、一方の金属が超伝導状態になると  $T \neq 0$  で図 1.1 (d) に示すようなトンネル電流特性を示すことを見出した<sup>[11]</sup>。すなわち電流はエネルギーギャップ  $\Delta$  に対応する電圧  $\Delta/e$  まではほとんど流れず、 $\Delta/e$  のところで急激に流れ出すのである。一方の金属が超伝導状態にあるときには、接合に流れる電流  $I_{ns}$  は

$$I_{ns} = A|T|^2 N_2(0) \int_{-\infty}^{\infty} N_1s(E) [f(E) - f(E + eV)] dE$$

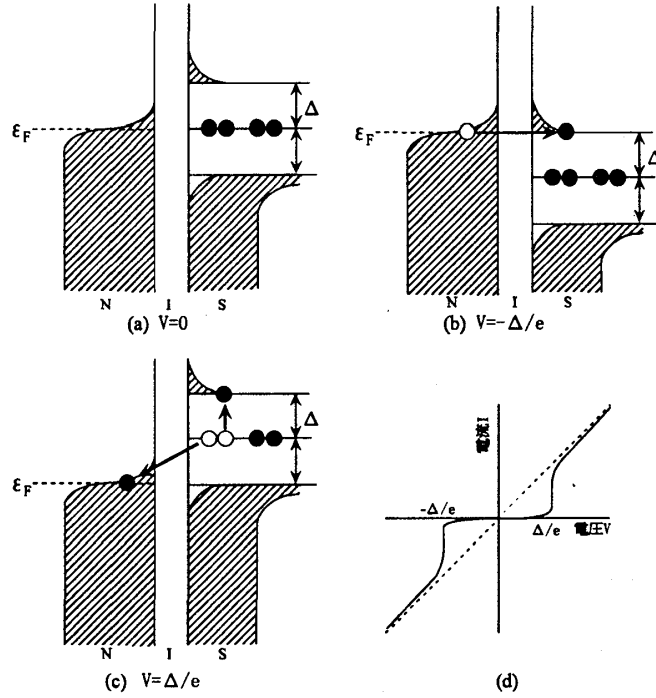


図 1.1: 常伝導-超伝導トンネル: (a) ~ (c)  $V=0, -\Delta/e, \Delta/e$  のときのトンネルモード  
図 (d) N-S 接合の I-V 特性

$$= \frac{G_{nn}}{e} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_{1s}(E)}{N_1(0)} [f(E) - f(E + eV)] dE \quad (1.1)$$

と表される。ここで  $G_{nn}$  は両方の金属が常伝導状態にあるときのオームの法則、 $I_{nn} = G_{nn}V$  の比例係数、 $N(E)$  は状態密度、 $f$  はフェルミ分布関数である。図 1.1 に、 $T = 0$  において超伝導体に  $V = 0, \Delta_0/e, -\Delta_0/e$  の電圧を加えた場合のエネルギー準位図と、電流電圧特性を示す。電圧  $V$  を増加していった  $\Delta_0/e$  に達すると、常伝導体中の電子が超伝導体中の準粒子状態に遷移できるようになり、急に電流が流れ始める。他方、 $V$  を減少させていった、 $-\Delta_0/e$  に達すると、電子対が壊れて一つは準粒子状態に、他の一つが常伝導体のフェルミ面に遷移できるようになる。以上の結果、図 1.1 の (d) に示されるような電流-電圧特性が得られるのである。

しかし、高温超伝導体は異方的な対波動関数をもっているため、常伝導-高温超伝導 (N-I-d) トンネルを考える場合、この異方性を考慮した議論が必要となる。今、電子が、接合界面に垂直な方向に対して  $\theta_N (-\pi/2 < \theta_N < \pi/2)$  の角度から、エネルギー  $E$  を持って常伝導金属側から入射してきたとすると、以下の 4 つの軌道が考えられる (図 1.2 参照)。このような N-I-d 接合のコンダクタンススペクトルは常伝導金属側から入射した電子の反射強度から計算することが出来る。

#### 1. ホールとして反射する (アンドレーエフ反射)

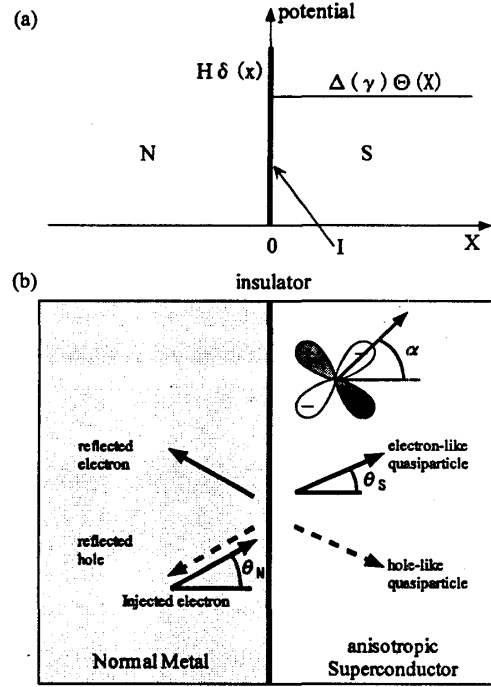


図 1.2: (a) N-I-S 接合での計算に用いたポテンシャルモデル。絶縁体部は大きさ  $H$  の  $\delta$  関数で表され、ペアポテンシャルはヘビサイド階段関数  $\Theta(X)$  を用いて  $\Delta(\gamma)\Theta(X)$  と表される。(b) N-I-S 接合における透過、反射過程の模式図。差込み図は  $ab$  面内での  $d_{x^2-y^2}$  波超伝導体のペアポテンシャルを示している。

2. 電子として反射する (通常反射)
3. 電子的な準粒子 (electron-like quasiparticle: ELQ) として超伝導体側へ透過する
4. ホールの準粒子 (hole-like quasiparticle: HLQ) として超伝導体側へ透過する

このような系に対して、ボゴリューボフ・ドゥ・ジャンヌ (BdG) 方程式を解くことにより、与えられた  $\theta_N$  に対してアンドレーエフ反射過程の係数  $a(E)$  と通常反射過程の係数  $b(E)$  が得られる。

BTK 理論<sup>[12]</sup> の公式によれば、接合のコンダクタンス  $\sigma_S(E)$  はこれらの 2 つの反射過程の確率の大きさから計算され、

$$\sigma_S(E) = 1 + |a(E)|^2 - |b(E)|^2 \quad (1.2)$$

$$\sigma_S(E) = \sigma_N \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_- \exp(i\varphi_- - i\varphi_+)|^2} \quad (1.3)$$

$$\sigma_N \equiv \frac{4\lambda}{(1 + \lambda)^2 + 4Z^2} \quad (1.4)$$

となる。ここで、

$$\Gamma_{\pm} = \frac{E - \Omega_{\pm}}{|\Delta_{\pm}|}, \quad \lambda = \lambda_0 \frac{\cos \theta_S}{\cos \theta_N}, \quad Z = \frac{Z_0}{\cos \theta_N}, \quad Z_0 = \frac{mH}{\hbar^2 k_{FN}}, \quad \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta_{\pm}|^2} \quad (1.5)$$

であり、 $Z$  は絶縁層のバリアの高さを表すパラメーターとなっている。

実際の接合では、トータルのトンネルコンダクタンス  $\sigma_T(E)$  は接合の角度にわたって積分する必要がある。

$$\sigma_T(E) = \frac{\int d\omega \sigma_S(E) \cos \chi}{\int d\omega \sigma_N \cos \chi} = \frac{\int d\omega \sigma_N \cos \chi \sigma_R(E)}{\int d\omega \sigma_N \cos \chi} \quad (1.6)$$

ここで、 $\chi$  は  $X$  軸と  $\omega$  のなす角であり、積分はフェルミ半球にわたって実行される。この  $\sigma_T(E)$  を計算することで、様々な対称性の波動関数におけるコンダクタンススペクトルの振る舞いを予測することができる。

### 1.3 ZBCP の磁場によるスプリット

ZBCP は磁場の印加によってスプリットすることが予測されている。これは当初、トンネルバリア内の磁気不純物の影響による Zeeman 効果であると言われていたが<sup>[13]</sup>、Fogelström 達は  $d$  波対称性に基いた理論からも、このスプリットが説明できるということを示した<sup>[14]</sup>。それによると、表面束縛状態が超伝導体中を流れる遮蔽電流を通して界面で磁場とカップリングを起こし、その遮蔽電流が束縛状態をシフトさせることにより、結果として ZBCP がスプリットするということである (図 1.3)。また、 $d + is$  のような時間反転対称性の破れた状態では自発的に電流が発生するので、磁場を印加しなくてもアンドレーエフ束縛状態のエネルギーがシフトし、ZBCP のスプリットが予測される。これは、前々節で議論した結果と一致している。一方で Hu 達は、この遮蔽電流は印加磁場が超伝導体内に入り込むのを妨げるため、磁場の効果は弱められる可能性があることを示している<sup>[15]</sup>。

### 1.4 トンネルスペクトルの理論曲線

対波動関数の対称性については幾例もの実験がなされているが、核磁気共鳴による実験結果から電子対のスピンは一重項であることが確実視されている。これにより選択肢は  $s$  波か  $d$  波に絞られる。核磁気共鳴の実験など多くの実験では  $d$  波を支持する結果が出ているが、中性子散乱など  $s$  波を支持する実験もあった。また、 $s$  波でも異方的な拡張  $s$  波 (extended  $s$ -wave) や、 $d_{x^2-y^2}$  波から  $45^\circ$  回転した  $d_{xy}$  波、時間反転対称性の破れた  $s + id$  波、 $d + is$  波など、さまざまな対称性が議論されている。

Wollman 達の行なった高温超伝導体-BCS 低温超伝導体間に Josephson 接合を平面型、または角型に作製した実験の結果から、高温超伝導体の波動関数が  $d_{x^2-y^2}$  対称性であることが有力視されているが<sup>[1,2,16]</sup>、この  $d_{x^2-y^2}$  波についてトンネルコンダクタンスを計算すると、図 1.4, 1.5 となる。図 1.4 ではバリアポテンシャル  $Z = 2$  としており、図 1.5 では  $Z = 5$  として計算している。これらによれば、 $d$  波超伝導体/金属の接合ではトンネルスペクトルはその接合角、すなわち電流のトンネル方向によって変化することが予測され、特に (110) 接合 (トンネル方向が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  結晶の  $a$  軸に対して  $45^\circ$ ) の場合

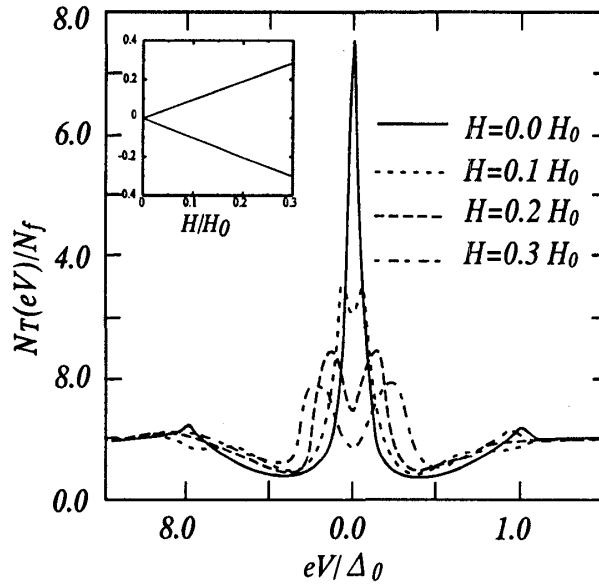


図 1.3: 磁場による ZBCP のスプリット :  $T = 0.3T_c$  としたときの (110) 接合のトンネルスペクトルを示している。挿入図は低磁場での ZBCP の線型変化を示している。

には、そのトンネルスペクトル中にゼロ・バイアス・コンダクタンス・ピーク (Zero bias Conductance Peak: ZBCP) が形成されるが、(100) 接合 (トンネル方向が  $0^\circ$ ) に近づくにつれて ZBCP の大きさは小さくなり、(100) 接合では ZBCP は形成されない。この ZBCP は接合のバリアの大きさ ( $Z$ ) によって変化し、 $Z=2$  に比べて  $Z=5$  の方がよりピークが高くなる。また、スペクトル中のギャップ構造も  $Z$  に依存し、バリアが大きい方がより構造がシャープになることが予測される。

$s$  波では、このような ZBCP はトンネルの方向に依らず、形成されないはずであり、実際、従来の金属超伝導体を用いて作製された接合ではそのトンネルスペクトルは超伝導ギャップ  $\Delta_0$  に起因したギャップ構造が見られるだけである。このことから、トンネルスペクトル中に現れる ZBCP を観測することができれば、BCS 理論で導かれる  $s$  波超伝導と区別することができる。また、その ZBCP の角度依存性を観測することによって拡張  $s$  波、 $d_{x^2-y^2}$  波、 $d_{xy}$  波を識別できる (図 1.6 参照)。また、時間反転対称性の破れた状態 ( $s + id_{x^2-y^2}$ 、 $d_{x^2-y^2} + is$ 、 $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$  等) ではゼロ磁場で ZBCP のスプリットが見られるはずである [7, 14, 17]。

このように、トンネルスペクトル中に現れる ZBCP、またその角度依存性を調べることによって高温超伝導体の波動関数の対称性を知ることが出来るのである。



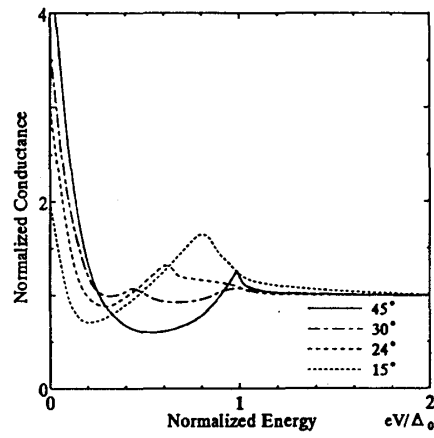


図 1.4:  $d_{x^2-y^2}$  波での  $Z=2$  のときのコンダクタンススペクトル

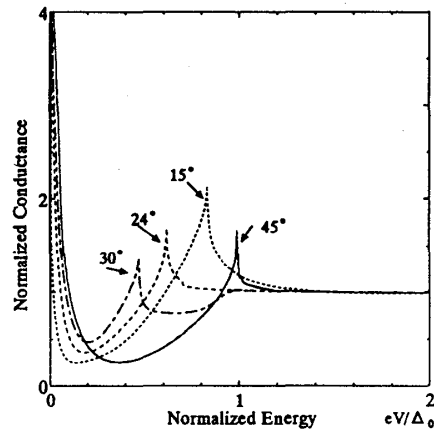


図 1.5:  $d_{x^2-y^2}$  波での  $Z=5$  のときのコンダクタンススペクトル

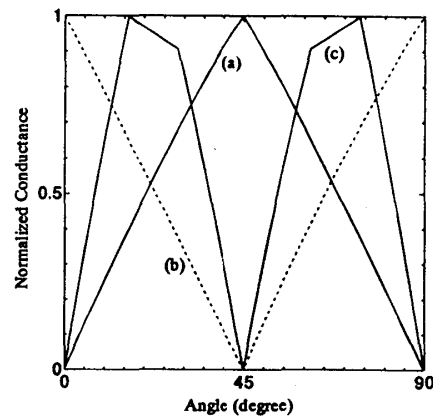


図 1.6: ZBCP の角度依存性: (a)  $d_{x^2-y^2}$  波 (b)  $d_{xy}$  波 (c) 拡張  $s$  波

## 第2章 実験装置とその原理

### 2.1 レーザーアブレーション

今回の実験では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の作製に PLD 法を用いた。PLD 法とは Pulsed Laser Deposition (パルスレーザー堆積) の略であり、レーザーアブレーションとも呼ばれる。

レーザーアブレーションとは、強力なパルスレーザー光を固体（ターゲット）表面に照射したとき、固体構成物質そのものが爆発的に放出される現象である。この現象を利用し、ターゲットに対向して適当な基板を置けば、ほぼターゲットと同一の組成を持つ薄膜を堆積することが出来るので、このアブレーション成膜法は化合物薄膜の作製に都合が良い。これまでに、高温超伝導体薄膜をはじめ、各種の化合物薄膜の作製が多数報告されており、アブレーション法は容易に高品質膜が作製できる素性の良い成膜方法として認識されている。レーザーアブレーションの概念図を図 2.1 に示す。

パルスレーザービームを所望の材料で構成されたターゲット上に集光すると、図 2.1 のようにターゲットからプルーム（Plume）と呼ばれる発光が観測される。また、堆積粒子は図のようにクラスター状のものが支配的と考えられている。実際の蒸着では、レーザー光

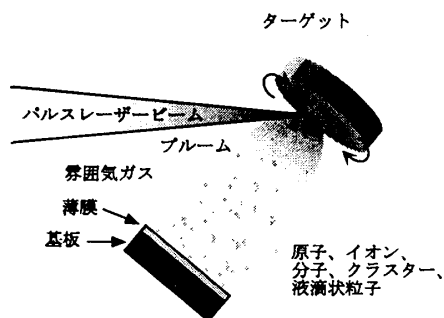


図 2.1: レーザーアブレーションの概念図

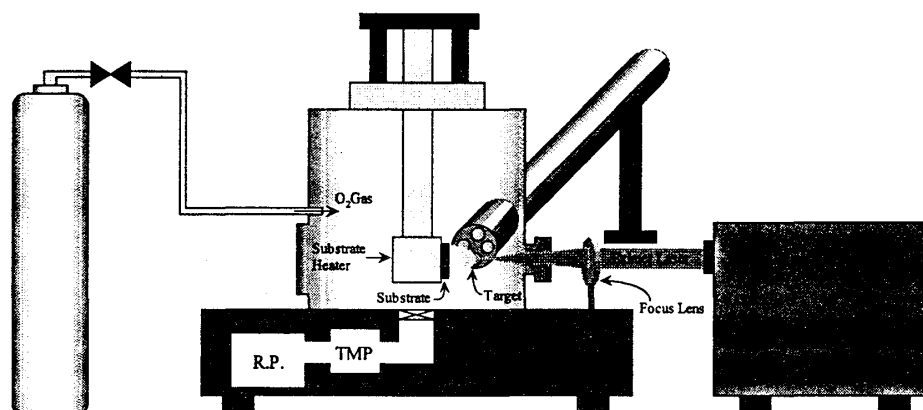


図 2.2: レーザーアブレーション装置概略図

が集光したところがスポット的に熔けないようにターゲットを面内回転させた状態で蒸着を行う。パルスレーザーとしては短い波長（可視光から紫外光まで）、狭いパルス幅（～数 ns）を有するエキシマレーザー（ArF、KrF、XeCl 等）や YAG レーザーが主に用いられる。

レーザーアブレーション法の特徴をまとめて以下に列挙する。

1. レーザー光が透過性のために、広い範囲のガス種、雰囲気気圧の下で成膜可能
2. ターゲット組成と膜組成のずれが少ない
3. 光化学的に励起された化学種を成膜に利用できる
4. 成膜中レーザー光による基板励起を併用できる
5. 化合物、金属など様々なターゲットをしよう可能
6. レーザーパルス数、エネルギーの調整で瞬時に成膜時のパラメーターを制御できる
7. 成膜装置の内部はシンプルであり、ターゲットのみを照射するため、薄膜への汚染が少ない
8. 非常に高速の成膜が可能である

我々のレーザーアブレーション装置（図 2.2 参照）では、パルスレーザーとして KrNe エキシマレーザーを用いており、酸素雰囲気中で 800℃ 以上まで加熱可能な基板ヒーターを備えている。

## 2.2 電子ビーム蒸着装置

本研究では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜作製後の層間絶縁層  $\text{CeO}_2$  膜の作製に電子ビーム蒸着法を用いた。この装置の概略図を図 2.3 に示す。排気系は口径 16 インチの油拡散ポンプ、排気速度  $200\text{m}^3/\text{hr}$  のメカニカルブースターポンプ、及び排気速度  $1100\text{l}/\text{min}$  のモーター直結型油回転ポンプで構成されている。チャンバー内下部には抵抗加熱による蒸着電極が 3 対（うち中央の一つは水晶発振式膜厚計制御が可能）、電子銃 2 台（どちらも同様に

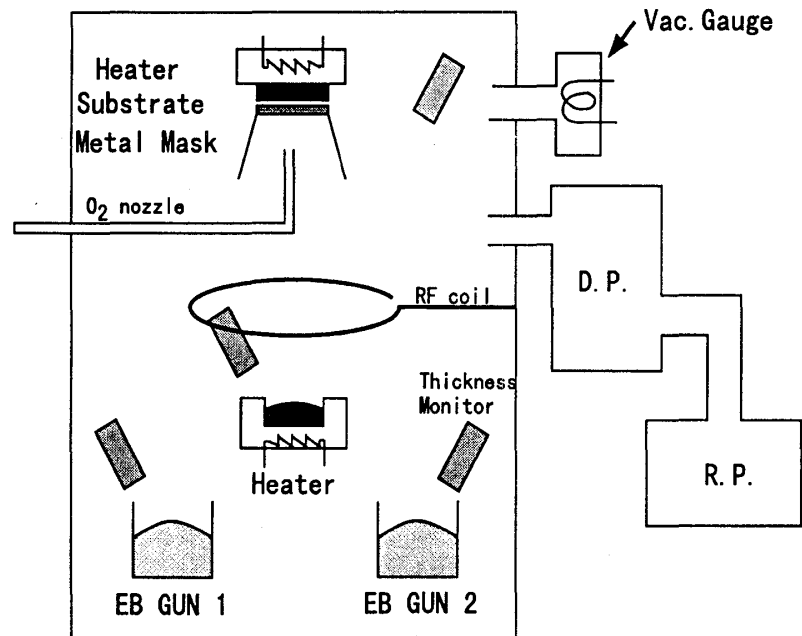


図 2.3: 電子ビーム反応性蒸着装置概略図

可能)、膜厚計モニター4つ（蒸発源3つと基板の横に1つ）がある。上部には基板加熱ヒーター、基板ホルダー、金属マスク、マスクホルダー、基板シャッターがある。

金属マスクはマスクホルダーの上に固定されていて、マスクホルダーは外部から手で回転できるようになっている。真空計は装置右上部に取り付けられており、 $1 \sim 10^{-2}$  Torr 台まではピラニー真空計、 $10^{-3} \sim 10^{-7}$  Torr 台までは電離真空計を用いている。

また、上部のガス導入口に酸素ノズルが取り付けられており、基板表面付近で局所的に酸素圧を高められ、酸素を活性化するために、RF プラズマ (Radio Frequency Plasma) も取り付けられている。

このような真空蒸着装置で  $\text{CeO}_2$  の蒸着を行なった。この方法は活性ガス雰囲気中で固体の試料を蒸発させ、基板上で反応させて化合物薄膜を作成する方法で、高真空での組織制御は優れているが、酸素雰囲気中では試料そのものの酸化があり、酸素圧の安定が難しい。

## 2.3 フォトリソグラフィ

微細加工技術はフォトリソグラフィ技術とエッチング技術からなる。以下では、この2つの技術について簡単に説明する。

フォトリソグラフィ技術とはガラスマスク基板表面上に形成されているパターンを、試料表面に微細なフォトレジスト（感光性樹脂）パターンとして転写する技術である。今回の実験では近接露光方式を用いた。近接露光方式では、ガラスマスク基板と試料表面に塗布したフォトレジスト膜とが、ごくわずかな距離を置いて接近しており、マスク基板上

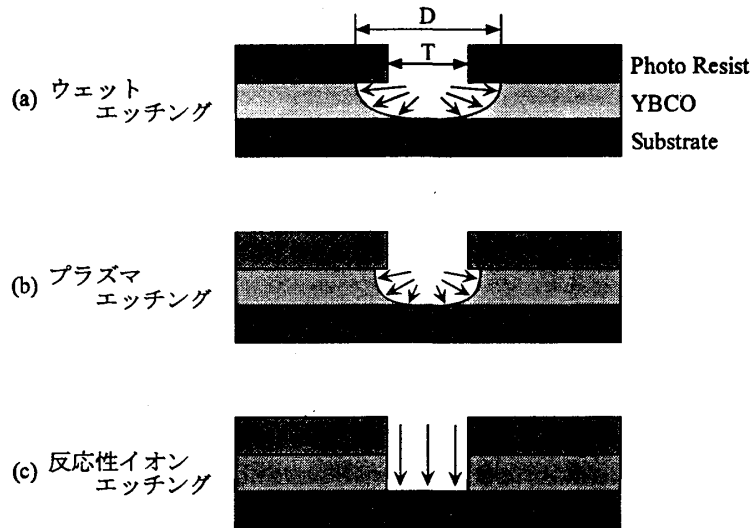


図 2.4: エッチングパターンの断面形状

に形成されたパターンがおおよそ 1:1 の寸法比でフォトレジスト膜に光露光される。

実際には、試料表面にフォトレジストを滴らし、スピナーで均等に伸ばす。この時、フォトレジストの種類やスピナーの回転数により、フォトレジスト膜の膜厚は  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  になる。その後、試料とフォトレジスト膜の密着性を高めるため、 $100^\circ\text{C}$  で 1 分程度プリベイクする。さらに試料にマスクをかけ、マスクアライナーを用いて露光する。フォトレジストはポジ型レジストで、露光された部分が変質し、現像液に浸すと露光された部分が溶け、露光されていない部分は残る。このようにして、レジストにパターンが転写される。

## 2.4 エッチング

エッチング技術はウェットエッチング技術とドライエッチング技術とに大別される。ウェットエッチングは、エッチング方向に方向性がなく、基本的に等方的である。さらにフォトレジスト膜と下地被エッチング膜との密着性の弱さのために、膜界面に薬液がしみ込み膜厚  $T$  以上にエッチングが進み、アンダーカット量  $D$  が  $D > T$  となってしまう（図 2.4 参照）。このため、理想的なエッチング後のパターン寸法よりも大きくなってしまう。また、エッチングレートなどの均一性を保つことが困難で、再現性がないという問題点もある。

ドライエッチングにはガスプラズマエッチング、反応性イオンエッチングなどいくつかの種類があるが、なかでも反応性イオンエッチングは基板に対して垂直方向のエッチング速度が平行方向のエッチング速度より大きいエッチング、つまり方向性をもってエッチングが進行する、異方性エッチングである。このエッチングでの問題点は反応時に大きな熱が発生し、試料の表面性が悪くなってしまうことである。

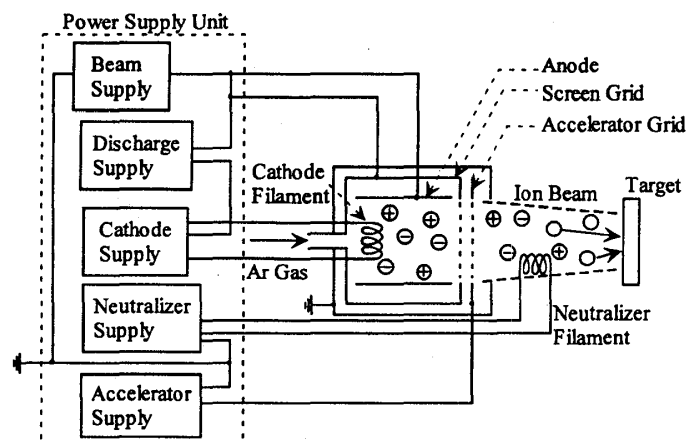


図 2.5: カウフマン型 Ar イオンミリング装置概略図

### 2.4.1 Ar イオンミリング

本研究ではドライエッチング技術の一つである Ar イオンミリングを用いた。これは Ar をプラズマ状態にして電圧をかけて加速し、ビーム状にして試料に照射することにより、試料をエッチングする方法である。

イオン化すべきガスは、ガス管を通してイオン源のディスチャージチャンバー内に導入される（図 2.5 参照）。カソードからの初期発生した熱電子がプラスの電位をもったアノード全内壁面まで加速されることにより、放電が開始される。放電が開始され、カソードより放電された電子は、始動抵抗回路を通らずアノード内壁面に直接進もうとする。この電子がアノードチャンバー間のガス原子と衝突することにより、イオン化が起こる。このイオン化によって発生したイオンは、2 枚のグリッドに向かって直進する。初めはプラスに帯電したスクリーングリッドによりフォーカシングされ、次にマイナスに印加されたアクセラレータグリッドによって引き出される。こうして引き出されたイオンは、イオンビームとしてターゲットに向かって輸送される。

ニュートライザーによって放電される電子は、正の電荷をもったイオンビームに向かう。このイオンを中性化する為の電子は容易にイオンビームに分布し、たいていのイオン源動作条件において、均一にイオンを中性化できる様になっている。

我々の装置（図 2.6 参照、ULVAC 社製）では、排気系としてターボ分子ポンプを 2 台備えたチャンバーにイオンミリング装置が取り付けられており、 $10^{-7}$  Torr まで容易に到達する。サンプルステージは  $\pm 45^\circ$  まで動かせるチルト機構と面内回転させることができる回転機構を備えており、また、ミリング時に発生する熱を逃がす為サンプルを水冷することができる。イオンガンはステージ下方から  $45^\circ$  の角度で取り付けられているため、ステージを  $45^\circ$  チルトした状態で、サンプルに対してイオンビームが垂直に入射するようになる。

また、チャンバー下部には真空蒸着用のタングステンボートが 3 台あり、それぞれ Au、Ag、Pb を蒸着することができる。ステージ近くに水晶発振式膜厚計が備えられており、

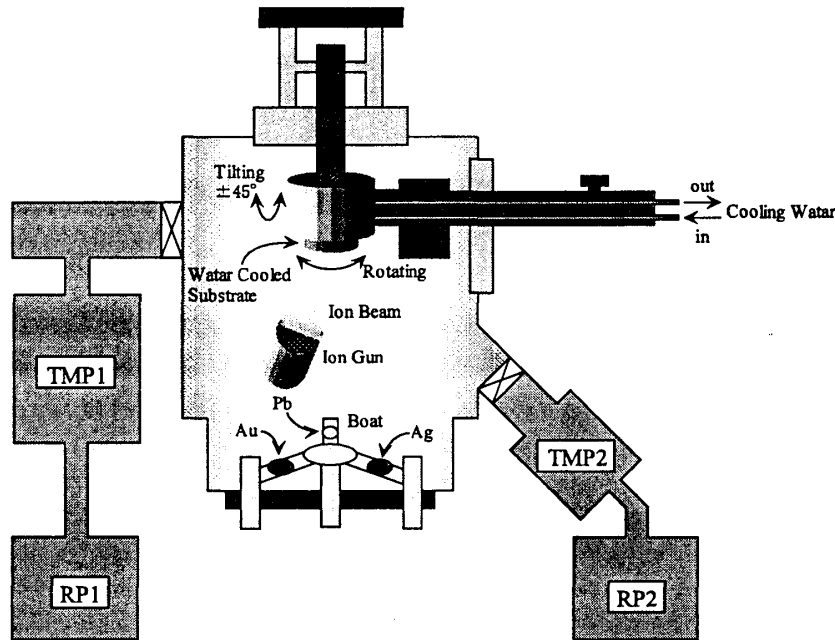


図 2.6: 新機能薄膜成長加工装置

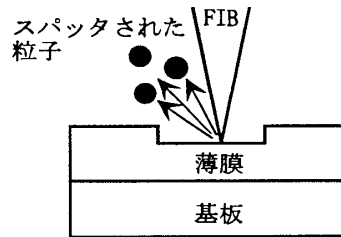


図 2.7: 集束イオンビームエッチングの原理

レートを制御しながら蒸着を行うことができる。

## 2.4.2 集束イオンビームエッチング

物質にあるエネルギーを有するイオンを照射すると、スパッタリング現象を起こす。この現象は1852年に W.R.Grove によって発見されたもので、イオンビームによって固体表面をたたくと、固体表面より固体を形成している原子あるいは分子をたたき出すという現象である。この現象を利用して、サンプル表面の穴あけ、配線の切断、断面形成などを行うのに用いられる。今回使用した装置（セイコーインスツルメンツ社製 SMI9000 シリーズ、図 2.8）では、Ga 液体金属をイオン源とし、直径  $0.1\mu\text{m}$  程度に絞った集束イオンビーム（Focused Ion Beam:FIB）を、加工対象物に照射する。排気系は、試料室を排気量  $50\text{l/sec}$  のターボ分子ポンプ（TMP）で  $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$  以下に引き、イオン源室を排気

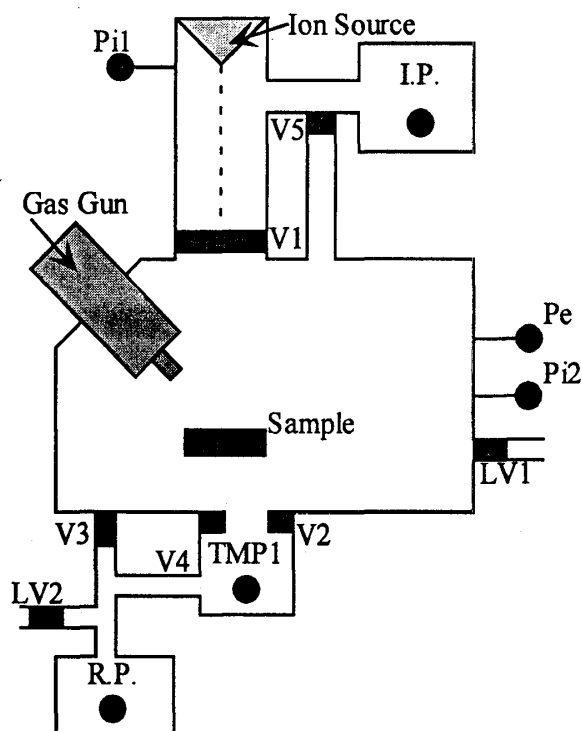


図 2.8: FIB 装置

量 60l/sec のイオンポンプ (I.P.) で  $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下にする。この装置では、排気系、光学系、ステージコントロール等、全て外部コンピュータで制御することができ、モニタ画面に SIM 像をリアルタイムに表示することができる。しかし、この像観察には FIB を用いているため、観察している間にもサンプル表面には削られているので注意する必要がある。

## 2.5 原子間力顕微鏡 (AFM)

作製した超伝導体薄膜の表面状態を調べるために原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) を用いた。AFM はサンプルと探針との間に働く原子間力を用いてサンプル表面の凹凸を観察する装置である。探針と試料の距離を  $1 \mu\text{m}$  から試料最表面  $100 \text{ \AA}$  以内まで変えた時、探針と試料との間には以下のような力が働く。

近距離の力 (試料表面  $\sim 100 \text{ \AA}$  程度) は、試料面から  $3 \sim 4 \text{ \AA}$  までは斥力が働く。力の大きさは  $10^{-7} \text{ N} \sim 10^{-12} \text{ N}$  程度である。一方遠距離の力としては、電荷または極性物質の電気双極子による静電気力、磁化による静磁気力等が存在する。

これらの力を弱いバネ ( $10 \text{ N/m} \sim 0.01 \text{ N/m}$ ) で変位に変換し、これを光テコで拡大して検出する。この方式は斥力領域を使用している。光テコ部は、光源としてレーザダイオードを用い、カンチレバーの背面にスポットが結ぶように集光されている。カンチレバー



の背面には金がコートされており、反射光をディテクタ上に再び集光している。カンチレバーの変位は、ディテクタ上では約 800 倍に拡大されている。カンチレバーの変位検出感度は、およそ  $0.1\text{\AA}$  で、検出帯域は約  $10\text{kHz}$  である。

AFM は測定圧力が  $10^{-6}\text{N} \sim 10^{-9}\text{N}$  と小さいため、ほとんど非破壊で測定ができる。また、STM とは異なり、導体から絶縁体までほとんどの試料を大気中、液中、真空中で測定する事ができ、原子分解能で 3 次元の形状情報が得られる。このような特長から応用分野としては、絶縁物の形状測定にとどまらず、半導体材料、有機物、生物等に広がっている。

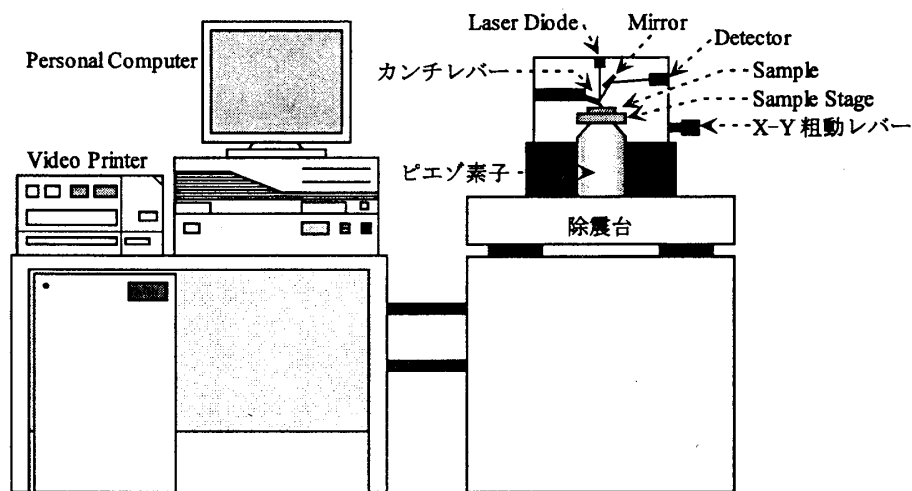


図 2.9: 原子間力顕微鏡 (AFM) 概略図

## 2.6 X線回折

今回の実験では  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の配向制御が重要な問題となる。そこで、我々は薄膜の配向を評価するために X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) を用いた測定を試みた。

ディフラクトメーターは粉末あるいは多結晶の試料からの回折線を測定するのに使われる装置であり、回折角を正確に測れるゴニオメーター (測角器)、スリット系、計数管などから構成されている (図 2.10 参照)。試料と計数管はゴニオメーターの中心軸のまわりにモーター駆動により 1:2 の速度比で  $\theta$ - $2\theta$  回転ができる。試料に発散的に入射した X 線は、回折した後、受光スリットの位置に集束する。このとき、Bragg 条件<sup>1</sup>から強め合う角度  $\theta$  に来るとそこで反射 X 線にピークが現れ、このピークの位置から試料の結晶構造を知ることができる。

<sup>1</sup> Bragg condition ;  $2d \sin \theta = n\lambda$

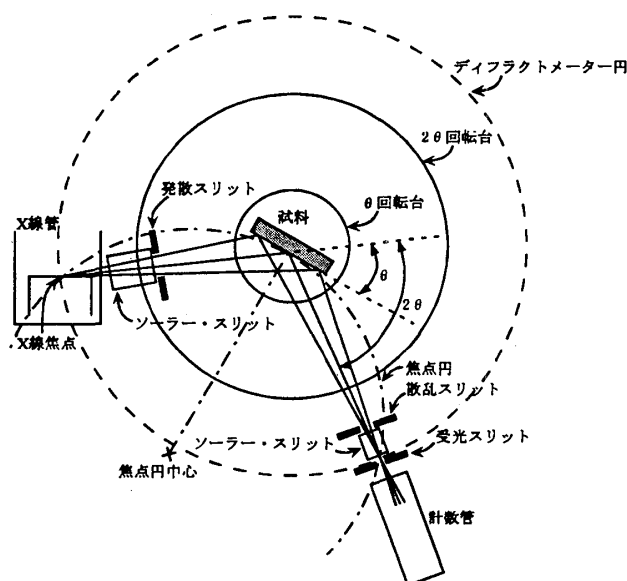


図 2.10: X 線回折測定装置 概略図

## 2.7 測定系

今回の実験では主に抵抗の温度依存性、トンネルスペクトルの温度・磁場依存性などを測定した。これらの測定に際して用いた測定装置の概略、原理を以下に示す。

### 2.7.1 抵抗-温度特性の測定

まず抵抗-温度 (R-T) 特性の測定では、サンプルをクライオスタット (図 2.11 参照) にセットし、クライオスタットを液体ヘリウムに浸けることで、4.2K まで測定することができる。測定には四端子法を用い、温度はクライオスタット先端にサンプルに隣接して設置された熱電対の熱起電力を測定・換算し、クライオを上下することで温度の調節をする。抵抗はコンピュータを用いて GPIB 制御で抵抗に電流を流し、そのときの電圧を GPIB を経由してコンピュータに取り込むことで測定した。

サンプルに対し 4 つの端子を取り、その内 2 つの端子から電流を流して残る 2 端子から電圧を測定すると、サンプルの真の電圧のほかに接触抵抗などによる電圧  $\delta V$  が測定される。この電圧  $\delta V$  は電流の向きによらず一定である。よって端子間に流れる電流を  $I$ 、サンプルの真の電圧を  $V$ 、サンプルの抵抗を  $R$  とすると電流の向きを変えることにより、

$$V_+ = V + \delta V = RI \quad (2.1)$$

$$-V_- = -V + \delta V = R(-I) \quad (2.2)$$

という 2 つの電圧  $V_+$ 、 $V_-$  が観測される。この差をとって  $R$  について解くと、

$$R = \frac{V_+ + V_-}{2I} = \frac{V}{I} \quad (2.3)$$

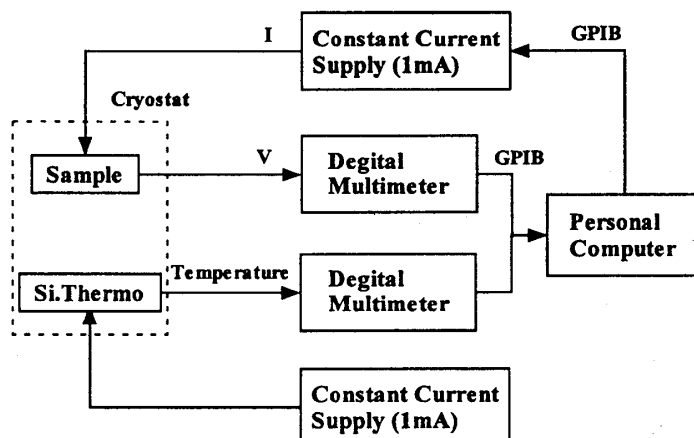


図 2.11: R-T 測定系の概略

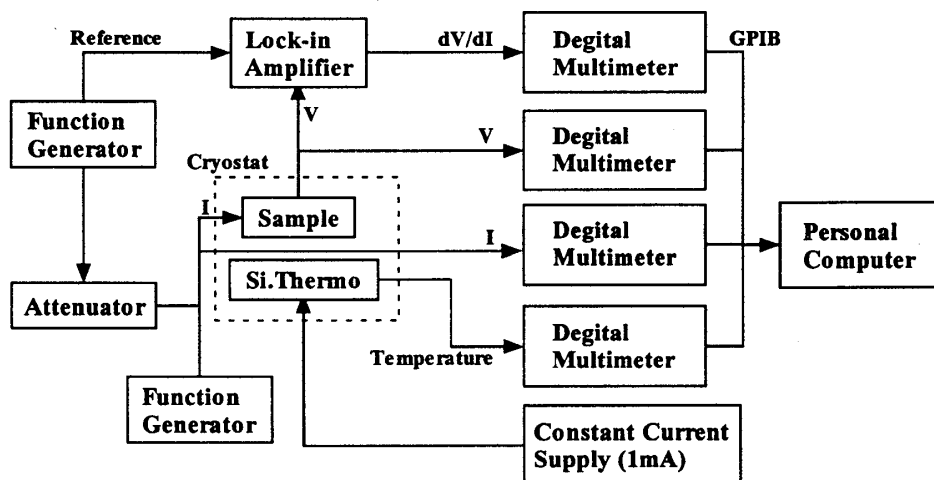


図 2.12: トンネルスペクトル測定系の概略

という  $\delta V$  に無関係な式が得られる。このように 4 端子法を用いることで接触抵抗や熱起電力等を取り除くことができ、サンプルの真の電圧が求められる。

## 2.7.2 トンネルスペクトルの測定

次にトンネルスペクトルの測定であるが、3 端子法でサンプルの  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  電極と Ag 電極の間に電流を流し、そのときの電圧、さらに図 (2.12) のように Lock-in Amplifier を用いてダイナミックレジスタンスを測定した。トンネルスペクトルはこのダイナミック抵抗の逆数をとることで得られる。

## 第3章 試料の作製と評価

### 3.1 試料の作製

従来まで、このような準粒子トンネル接合の実験は単結晶を用いたSTM観測<sup>[10]</sup>や、薄膜を用いた平面積層型の接合<sup>[8,9]</sup>を用いたものがほとんどであった。しかし、薄膜の表面には必然的にかなりの量のグレインが発生してしまうし、単結晶では(001)面以外の面を出そうとすると機械的研磨を行う必要があるので、この実験に必要とされる均一な表面を得るのは難しい。また、現在までの実験では異なる結晶方向をもつサンプルを個別に用意して行われていたため、同一条件下で作製された接合間でのトンネルコンダクタンスの直接的な比較が出来なかった。

そこで今回、我々はランプエッジ接合を用いて実験を行った。ランプエッジ接合の利点として以下のようなものが挙げられる。

- 平面積層型と比較して接合面積を小さくしやすい。そのため、接合面の粗さなどによる影響を受けにくい。
- 接合方向はリソグラフィでのマスクパターンによって決定されるので、(100)、(110)以外の任意の接合面を作製することが可能である。
- 同一基板上に、任意の接合方向を持つ複数の接合を同時に作製することが出来る。

これらにより、我々は1つのサンプル上に異なる接合方向をもった接合を複数個、作製して、それらのトンネルスペクトルを比較することにより、より体系的にトンネルスペクトルの角度依存性について議論することが可能になる。

今回の我々の実験では、PLD法を用いてSrTiO<sub>3</sub> (100)基板上に膜厚 ~250nm程度のYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 薄膜を作製し、その後、層間絶縁層としてCeO<sub>2</sub>を電子ビーム蒸着法で~100nm成膜した。このような2層膜に対して、フォトリソグラフィ、Arイオンミリングを施すことによってランプ面を切りだし、ここでいったん真空チャンバーから取り出した。残っているフォトレジスト膜をアセトンによって除去し、これをもう一度、ミリングのイオンビームの出力を弱めて、エッジ表面の不純物などを取り除き、*in-situ*<sup>1</sup>プロセスで常伝導金属を蒸着し、ランプエッジ接合を形成した。これをさらにフォトリソグラフィ、Arイオンミリングでパターニングすることによってサンプルとした。(図3.1参照)

以下の小節ではこのサンプル作製プロセスについてより詳細に説明する。

<sup>1</sup> 前の条件を保ったまま次のステップを行なうこと。具体的には真空を保ったまま、大気にさらすことなく、次の蒸着を行なう

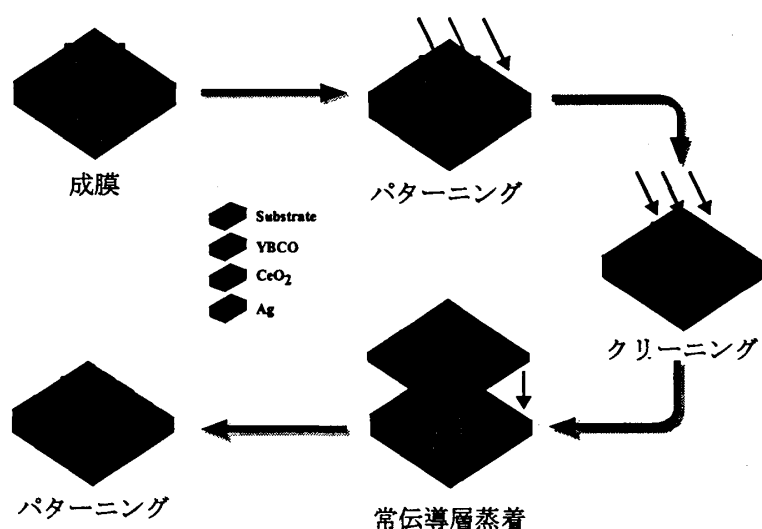


図 3.1: サンプル作製の手順

### 3.1.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製と層間絶縁層の蒸着

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の成膜方法には電子ビーム共蒸着を用いる方法、スパッタリング法、PLD 法などがあるが、本研究では KrNe エキシマレーザーを用いた PLD 法で成膜を行なった。

また、きれいな薄膜を作製するためにはサンプルとなる物質との格子定数のマッチングの良いものを基板に選ぶ必要があり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  と格子定数の良い基板として  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 基板がよく用いられる。しかし、STO 基板は誘電率が高いために、ミリング時のイオンビームに曝されることによってチャージアップし、有限の抵抗が出てしまうことがわかっている。これはイオンビームが当たることによって STO 基板の酸素が抜けてしまうために起こるものであり、サンプルを作製した後で再び酸素アニールすることで絶縁性が復活する。我々はこの STO 基板を用いて成膜を行なった。

成膜条件は表 3.1 の通りである。

バック真空度	$8.0 \times 10^{-7}$ Torr 以下
酸素導入後真空度	$3.0 \times 10^{-1}$ Torr
基板温度	$790 \sim 810^\circ\text{C}$
レーザー出力	$\sim 280\text{mJ}$
レーザー発振時間	4Hz 30min
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜厚	$\sim 250\text{nm}$

表 3.1:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  成膜条件

次に *in-situ* で  $\text{CeO}_2$  を  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の上に電子ビーム蒸着法により厚さ  $\sim 100\text{nm}$  程度、蒸着した。 $\text{CeO}_2$  は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の  $c$  軸方向の電流を遮るための絶縁層として使

用した。

CeO<sub>2</sub> の蒸着条件は表 3.2 の通りである。

バック真空度	$8.0 \times 10^{-6}$ Torr 以下
酸素導入後真空度	$\sim 2.0 \times 10^{-4}$ Torr
蒸着温度	室温
膜厚	100nm

表 3.2: CeO<sub>2</sub> 蒸着条件

### 3.1.2 パターニング

この積層型薄膜にフォトリソグラフィー技術、カウフマン型 Ar イオンミリング装置を用いてパターニングを行なった。フォトレジストは Shipley Far East 社製ポジ型レジスト、S1400-31 を用いて以下（表 3.3 参照）の条件で露光を行なった。

スピナー回転速度	$7.0 \times 10^3$ rpm
プリベーク条件	100°C 1min
露光時間	45sec
現像時間	20sec
ポストベーク条件	100°C 5min

表 3.3: フォトリソグラフィー露光条件

このようにして作製したフォトレジストマスクを用いて、Ar イオンミリングを施すことによりパターニングを行なった。この際、連続的にミリングを行なうとサンプルが熱をもち、レジストが黒変したり、またサンプルの酸素欠落によるエッジ面に対するダメージなどの悪影響が予想されるため、イオンビームにさらす時間は 3 分毎にインターバルタイムを 3 分とり、放熱を促すようにした。ミリング時の条件を表 3.4 に示す。

### 3.1.3 クリーニングと常伝導層蒸着

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> +CeO<sub>2</sub> 薄膜をパターニングした後、一度真空チャンバーから取り出し、レジストを除去し、これをもう一度チャンバー内に入れ、ミリングのイオンビームの出力を弱めてエッジ表面の不純物などを取り除く、クリーニング作業を行なった。そして *in-situ* プロセスで常伝導層を蒸着した。

この常伝導層をさらにパターニングすることによって線幅 50 $\mu$ m のランプエッジ接合を形成し、最終的なサンプルとした。（図 3.2 参照）

バック真空度	$1.6 \times 10^{-6}$ Torr 以下
Ar-Gas 圧力	$3.6 \times 10^{-2}$ Torr
Ion Gun 条件	Beam 4.0mA 247V Accelerator 37.0V Cathode 5.7A Discharge 40V
ビームとサンプルとの角度	$90^\circ$
エッチング時間 (インターバル)	~25min (Open 3min , Close 3min)

表 3.4: エッチング条件

バック真空度	$1.6 \times 10^{-6}$ Torr 以下
Ar-Gas 圧力	$3.6 \times 10^{-2}$ Torr
イオンビーム	Beam 4.0mA 198V Acc 30.0V
ビームとサンプルとの角度	$90^\circ$
Au 膜厚	~50nm
Ag 膜厚	~250nm

表 3.5: Ag, Pb の蒸着条件

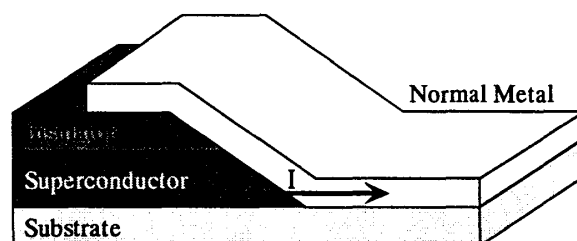


図 3.2: ランプエッジ接合の模式図

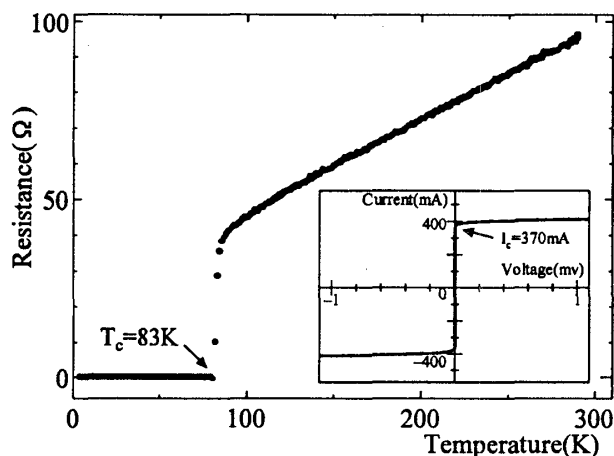


図 3.3:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の抵抗-温度特性：抵抗は  $T_c$  までは直線的に下がり、 $T_c \sim 83\text{K}$  で  $0\Omega$  になる。挿入図は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の電流-電圧特性で、電流が  $I_c \sim 370\text{mA}$  で急激に電圧が発生する。

### 3.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性評価

臨界温度  $T_c$  や臨界電流密度  $J_c$  の測定は超伝導特性を評価する一つの目安となる。我々の実験ではサンプル作製までのプロセスが非常に長いので、プロセス途中で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  から酸素が抜け超伝導性が次第に悪くなっていってしまう可能性があるため、最初に高い超伝導性をもつサンプルを作製しておくことが必要となるのである。

そこでまず、液体ヘリウム浸漬法を用いて  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の抵抗-温度特性をみた（図 3.3 参照）。室温から 90K 付近までは金属的なふるまい、すなわち、温度が下がるにつれて抵抗も 0 に向かってリニアに下がる変化を示し、 $T_c$  はおよそ 83K であった。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  には  $T_c$  が 60K 付近になる 60K 相と 90K 相の 2 種類があり、我々の実験では良好な 90K 相の膜が作製できていることがわかる。

また、図 3.3 の挿入図に示したグラフは、この薄膜を酸でエッチングして線幅  $23\mu\text{m}$  のブリッジを形成し、電流-電圧特性を測定したものである。最初、電圧は 0 であり  $I-V$  曲線は垂直に立ち上がるが、電流が  $I_c \sim 370\text{mA}$  に達すると超伝導が壊れて急激に電圧が出た。このときの膜厚は  $\sim 150\text{nm}$  で、これから臨界電流密度  $J_c$  を求めると、 $J_c \sim 1.1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  となり、良好な超伝導性を示している。

### 3.3 試料の結晶性と接合面の評価

今回の実験は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の結晶軸に対する接合の方向によって、そこに流れるトンネル電流がどのように変化するかを見るものなので、この接合の角度をいかにして正確に制御するかが重要な問題となる。この接合角度の制御を阻害する要因としては、

1.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜中の結晶粒の回転による配向のずれ





図 3.4:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜表面の AFM 像:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜はグレイン成長しており、そのグレインの大きさはサブミクロン程度であることがわかる。このグレインは同じ向きで密集しており、 $0^\circ$  もしくは  $90^\circ$  以外の角度に回転したものは見られない。

## 2. エッジ面の凹凸によって欲しい角度とは違う接合面が含まれる

と、いったようなことが考えられる。

以下の小節では、まず前者の要因について評価するために、我々の作製した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の結晶性について述べる。次に後者について、接合面の AFM 写真から平坦性の評価を行う。

### 3.3.1 原子間力顕微鏡による表面像

まず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察した写真が図 (3.4) である。これを見ると  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  は粒状に多結晶成長しており、この粒 (グレイン) の大きさはサブミクロンオーダーであることがわかる。また、このグレインはほぼ四角形であるが、この四角形のグレインが同じ向きで密集して成長している。個々のグレイン中では  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の結晶が単結晶成長しているとする、このグレインが  $45^\circ$  やその他の角度に回転しているようなものがある場合には、 $ab$  面内の配向がずれている可能性が強くなる。しかし、我々が作製した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜ではこのような回転したグレインは見られなかった。

### 3.3.2 X 線回折による $c$ 軸配向評価

より詳しく  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の配向を評価するために、X 線回折と X 線極点図形法による分析を試みた。まず、X 線回折ではサンプル面に水平な方向からの角度  $\theta$  を連続的に変化させながら X 線を照射し、X 線の反射強度を測定することでサンプルの垂直方向

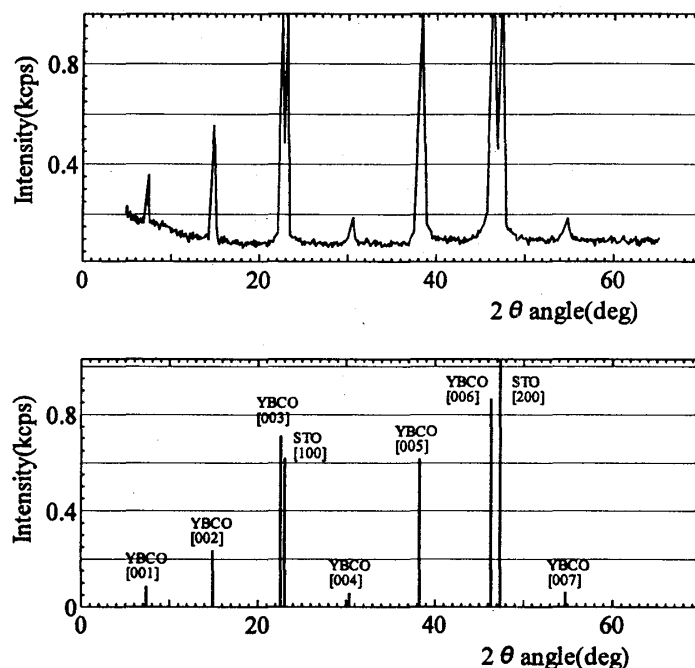


図 3.5: X 線回折による  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の c 軸配向評価

(c 軸方向) の配向を評価することができる。すなわち、Bragg の反射条件を満たす角度  $\theta$  で X 線反射強度が強くなるので、そこからサンプルの結晶格子定数を計算することができ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  結晶の格子定数から計算されるデータと比較することで、サンプルの配向を知ることができる。今回の測定では、 $2\theta$  角が  $5^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$  の範囲を  $1^\circ/\text{min}$  の速度で測定した。図 3.5 の上図は X 線反射強度のスペクトルであり、下図はそのスペクトル中のピーク強度とそのピーク位置に対応する面指数のデータである。これを見ると、基板である  $\text{STO}[00N]$  ( $N=1,2$ ) のピークが 2 本現れている以外はすべて  $\text{YBCO}[00N]$  ( $N=1,2,\dots,7$ ) であり、我々の作製した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜が良好な c 軸配向膜であることを示している。

### 3.3.3 X 線極点図形による ab 面内配向評価

この分析では前提としてサンプルが c 軸配向していることが必要であるが、これは前小節で確認しているので、この測定によってサンプルの ab 面内の配向を知ることができる。これは、 $2\theta$  角を固定しておいてサンプルと水平な面内で X 線管と検出器を回転させながら X 線の反射強度を見るものである。図 3.6 の (a) は  $2\theta$  を  $32.84^\circ$  に固定して、 $\text{STO}[011]$  方向から X 線を照射して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の  $[103]$  ピークを観測したものである。この場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   $[013]$   $[103]$   $[013]$   $[103]$  の 4 つの面に対応する 4 回対称の点が現れた。一方、(b) は同じサンプルで  $2\theta$  を  $58.20^\circ$  に固定して、 $\text{STO}[121]$  方向から X 線を照射したものであり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の  $[116]$  ピークを観測したものである。この

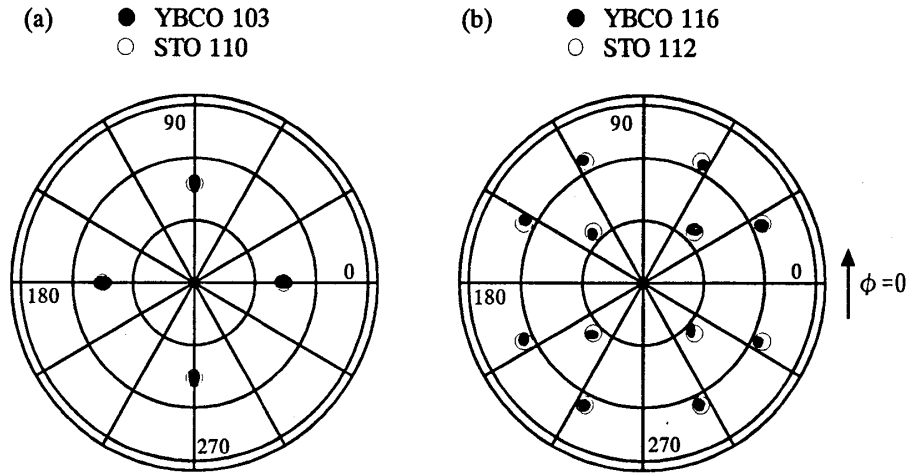


図 3.6: X 線極点図形による  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜の  $ab$  面内配向評価

場合には  $[123]$   $[116]$   $[213]$  に対応する 4 回対称点が現れた。図中の丸はそれぞれの  $2\theta$  において STO のピークが現れるはずの場所であり、この上に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  のピークが出ているということは、我々の作製した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  薄膜が  $ab$  面内で回転すること無く、STO 基板上に cube on cube に結晶成長していることを示している。

この測定では  $ab$  面内で  $90^\circ$  回転したもの、すなわち  $a$  軸と  $b$  軸が逆転しているような結晶粒が存在しても検出することはできないが、今回の我々の実験は  $[110]$  方向に対して対称であり、このような結晶粒の存在は実験に影響しないと思われる。

### 3.3.4 接合面の平坦性の評価

次に、接合面の平坦性を評価するために AFM によるエッジ面の観測を行った。図 3.7 (a) はエッジ面をおよそ  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  の大きさで観測したものである。下部は STO 基板、上部は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{CeO}_2$  であり、上部は下部に比べてやや表面が荒れているが、エッジ面は平坦になっていることがわかった。

一方、図 3.7 (b) は接合付近の AFM 写真であり、右側の下部が STO 基板部分、上部が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{CeO}_2$  であり、左側はその上に Ag が蒸着されていてトンネル接合を形成している。こちらは、 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  の範囲で観測したものである。

表面粗さの影響については幾つかの議論がある<sup>[18,19]</sup>。それらによると、接合表面の粗さはランダムな反射を引き起こしてしまうため、ZBCP の角度依存性を議論する際に大きな問題となる。極端な場合、 $(110)$  で ZBCP が消失してしまうこともあるということである。しかし、これらの議論も実際の接合条件に合わせるのは困難であり、現実の実験では平均化されるような効果もあるので、より多くの理論的研究が求められている。

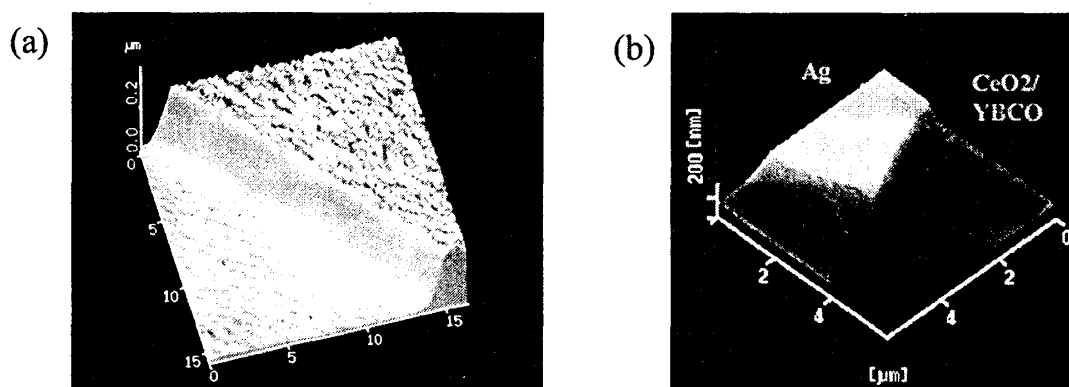


図 3.7: エッジ面の AFM 写真

## 第4章 トンネルスペクトルの測定

### 4.1 アニールによる接合の改善

前章のようにして作製したサンプルを用いてトンネルスペクトルの測定をしようとしたところ接合部の抵抗が高く、予測された ZBCP が観測できないという問題が生じた。この接合部の抵抗は室温で数  $k\Omega$  ~ 数十  $k\Omega$  であった。低温に下げていき、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  が超伝導転移したところで接合抵抗も下がることが期待されたが、このときの接合抵抗は温度低下と共に指数関数的に上昇してしまった。

この現象の原因としては、

- エッチング時のイオンビームによる接合面の  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の劣化
- Ag の接合面に対する接触不良

などが考えられる。前者は、ミリングの際のイオンビームによって、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の結晶構造が破壊されたり、温度上昇によって酸素が抜けてしまい超伝導性が悪くなってしまっているような場合であり、後者は常伝導金属 Ag を蒸着するときにサンプルが室温であるために、Ag と接合面の  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  が接触不良となっており、温度を下げたときに Ag が収縮することによって抵抗が上昇してしまう場合である。

そこで、第5章で述べたような作製プロセスをすべて終えた後に、もう一度、サンプルを真空チャンバーに入れて  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  成膜時と同様の酸素雰囲気中で熱処理（アニール）を行なった。これは、もし  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  が劣化しているのであればアニールすることで  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  中に酸素が取りこまれ、再結晶化して  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の超伝導性が復活することが考えられ、また、Ag との接触不良が原因であれば温度を上げることで Ag が柔らかくなり、ゆっくりと温度を下げることで  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  との接触が良くなるのではないかと考えたためである。

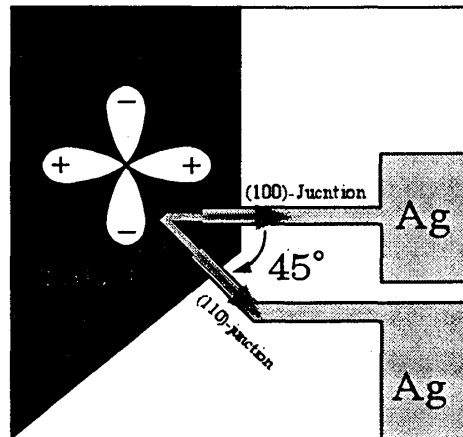


図 4.1: サンプルの形状（上から見た図）：(100) 接合と (110) 接合の 2 つの接合を含んでいる。

実際、アニール処理を施したところ、室温での接合抵抗も  $\sim 500\Omega$  と下がり、また、冷却時にも温度が下がるにつれて抵抗も下がっていき、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  が  $T_c$  で超伝導転移を起こしたところで急激な接合抵抗の低下が見られた。

## 4.2 トンネルスペクトルの角度依存性

以上のようにして作製したサンプルについて、接合のトンネル電流の微分コンダクタンススペクトルを測定し、ZBCP の接合角度による変化を観測した<sup>[20]</sup>。

### 4.2.1 (100) , (110) 接合のトンネルスペクトルの比較

まず簡単化のために、(100) 接合と (110) 接合の 2 つの接合を作製し、そのコンダクタンススペクトルを測定した。図 4.1 はサンプルの形状を示す概略図である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の  $a$  軸に対して  $0^\circ$  (100) ,  $45^\circ$  (110) の接合を同一基板上に同時に作製しており、Ag の線幅は  $20\mu\text{m}$  である。

我々はこのような 2 つの接合を含むサンプルを 10 個以上作製し、そのトンネルスペクトルを測定した。接合抵抗はおよそ  $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$  であり、たいていの場合、(100) 接合は同一基板上に作製された (110) 接合よりもわずかに大きな抵抗を示した。微分コンダクタンス対電圧曲線の測定はロックインアンプを用いた四端子法で行った。図 4.2 に測定結果を示す。(110) 接合のトンネルスペクトルには明瞭な ZBCP が現れた。また、(100) 接合では ZBCP は見られない V 字型のスペクトル、もしくは (110) 接合と比較して非常に微弱な ZBCP の見られるトンネルスペクトルが得られた。図 4.2 に示したスペクトルでは、およそ  $25\text{mV}$  付近に明瞭なギャップ構造が観測された。

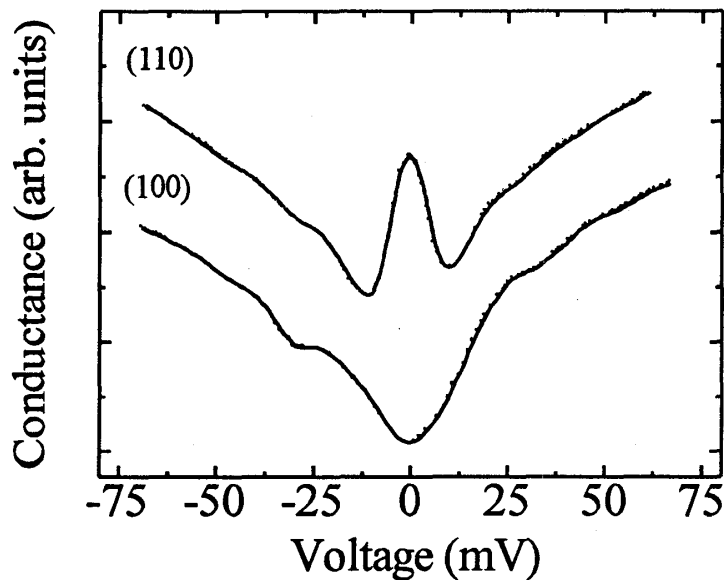


図 4.2: (110), (100) 接合のトンネルスペクトル: (110) 接合では明瞭な ZBCP がみられたが、(100) 接合では ZBCP は無い、もしくはわずかにみられる。

#### 4.2.2 角度依存トンネルスペクトルの測定

次に、 $0^\circ$ 、 $45^\circ$  以外の接合角度をもつ接合を含む、より多くの接合を同一基板上に同時作製することにより、トンネルスペクトルが接合角度によってどのように変化するか、観測を試みた [21, 22]。

サンプルの形状は図 (4.3) に示すように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の島状の部分のそれぞれの辺が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  結晶の  $a$  軸に対して、 $0^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $24^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$  になるように設計しており、それぞれの辺に対して垂直に線幅  $50\mu\text{m}$  の Ag が伸び、ランプエッジ接合を形成している。

以上のようなサンプルを用いてトンネルスペクトルを測定したところ、図 (4.4) に示すようなスペクトルが得られた。

$0^\circ$  から  $45^\circ$  にかけて、角度が大きくなるにつれて ZBCP は大きくなり、 $45^\circ$  の接合で最大となった。 $0^\circ$  の接合では ZBCP は観測されないことが期待されたが、今回の測定ではわずかに ZBCP が見られた。これは、

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  のエッジ面の凹凸によって  $0^\circ$  以外の面が出てしまっている
- リソグラフィの際に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  結晶の  $a$  軸からのずれが生じた

といった原因が考えられる。

また、 $45^\circ$  の接合のスペクトルは他の接合と比べて、非常に高いピークを持っていたが、これは他の接合に比べて接合抵抗が 3 倍程度高かったためと思われる。さらに、 $45^\circ$  のスペクトル中の ZBCP には肩のような構造が見られた。

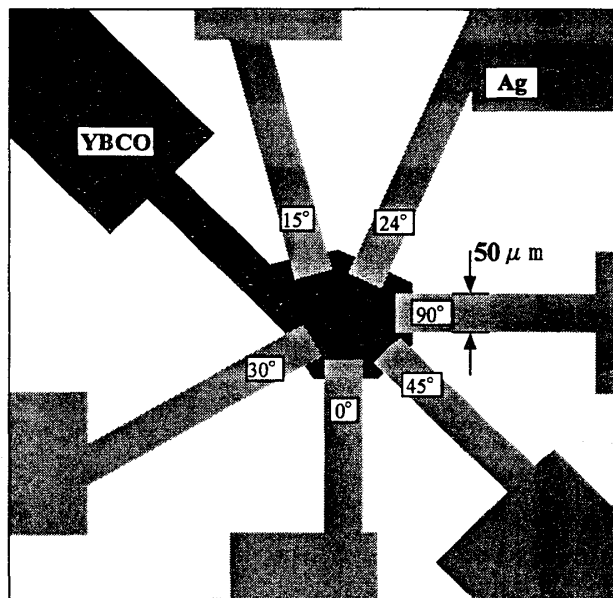


図 4.3: サンプルの形状（上から見た図）：接合角はそれぞれ  $0^\circ$ ， $15^\circ$ ， $24^\circ$ ， $30^\circ$ ， $45^\circ$ ， $90^\circ$  となっており、Ag の線幅は  $50\mu\text{m}$  である。

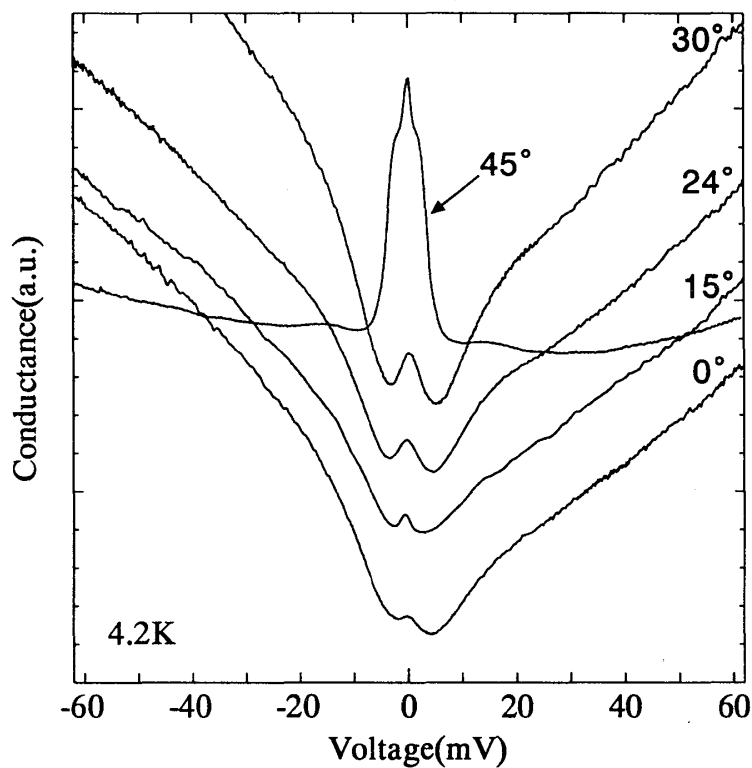


図 4.4: 角度依存トンネルスペクトルの測定： $0^\circ$  から  $45^\circ$  のスペクトル全てに ZBCP が観測され、その大きさは  $0^\circ$  で最小、 $45^\circ$  で最大となっている。 $45^\circ$  に見られた ZBCP にはスプリット構造のようなものが観測された。

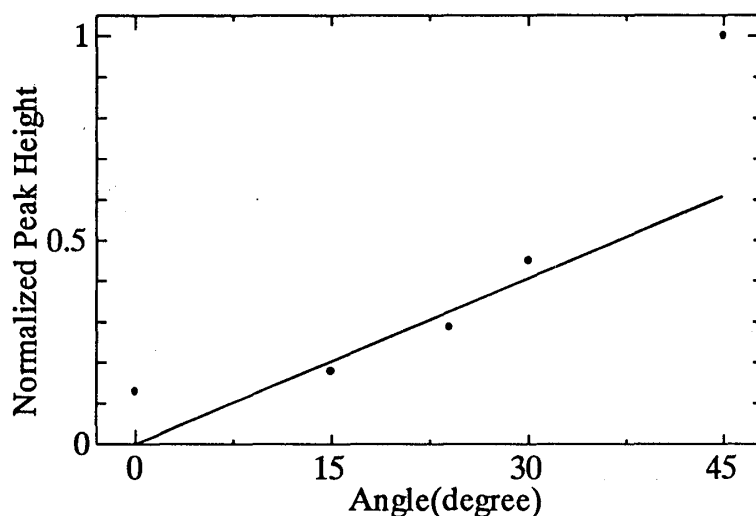


図 4.5: ZBCP のピーク高の角度依存性：ピークの高さは  $45^\circ$  のスペクトル中のピークの高さを 1 として規格化している。 $d_{x^2-y^2}$  波では、ほぼ線型な依存性が期待される（図中の実線）が、実験結果は 2 次関数的な依存性を示した。

これら、それぞれの接合角のスペクトル中に得られた ZBCP のピーク高を接合角度に対してプロットしたものが図 (4.5) である。このとき、ピーク両脇のディップ部分両方に接する線を引き、この線の電圧 0mV の点とピーク点の距離をピーク高さとして定義した。 $45^\circ$  のスペクトルは他の接合角のスペクトルと異なった形をしていて、 $45^\circ$  のピークだけ非常に大きくなってしまっており、一概に比較することは出来ないが、 $0^\circ$  から接合角が大きくなるにしたがって ZBCP のピーク高は大きくなった。理論からは ZBCP のピーク高さは線型変化するということが予測されるが、今回の我々の結果ではやや二次関数的に上昇した。

### 4.3 トンネルスペクトルの温度依存性

次に、(110) 接合のトンネルスペクトルの温度依存性を図 4.6 に示した。ZBCP は 4.2K で最大となり、温度が高くなるにしたがって小さくなり、およそ 60K で消失した。挿入図は ZBCP のピーク高さの温度変化をプロットしたものであり、ZBCP は温度によって非線型な変化を示していることが分かる。Alff 達の報告では、バイクリスタル接合を用いたトンネル接合での ZBCP は  $1/T$  の依存性を示したということであるが<sup>[23]</sup>、今回の我々の実験結果でも同様の温度依存性を示した。コンダクタンススペクトルのバックグラウンドが電圧に対して非対称な形をしているが、これは  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  と Ag という異なる電極材料を用いたトンネル接合で通常、期待されるものである。第??節,5 ページの式 (1.3) を参照。



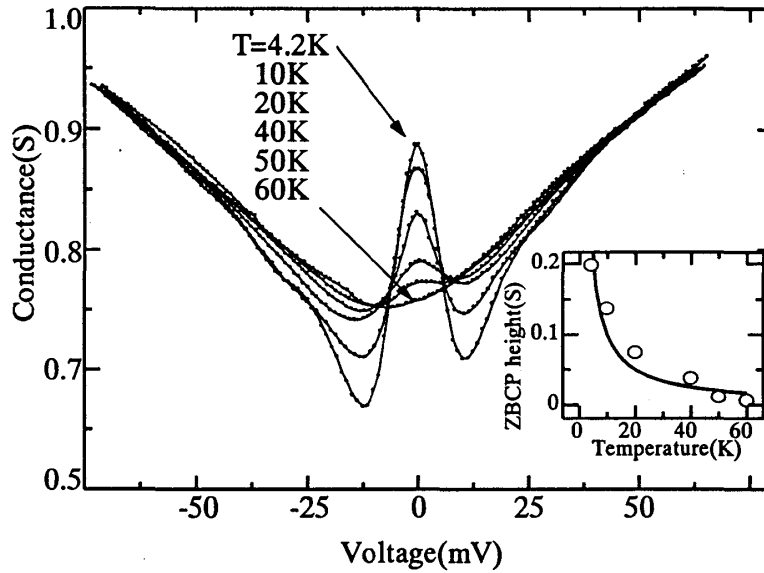


図 4.6: (110) 接合のトンネルスペクトルの温度依存性: ZBCP は 4.2K で最も大きくなり、およそ 60K で消失した。挿入図は ZBCP の高さの温度変化を示したものである。

#### 4.4 トンネルスペクトルの磁場依存性

理論では、磁場を印加することによって ZBCP がスプリットすることが予測されている [14]。そこで、磁場 ( $H$ ) を (110) 接合に対して、 $a$  軸方向から印加し、トンネルスペクトルの磁場に対する変化を観測した (図 4.7 に示す)。磁場を 0~5T まで印加したところ、コンダクタンスはバイアス電圧が 0mV の点は減少し、3~10mV の範囲では増加した。より詳しく見るために、図 4.7 の挿入図に、磁場 0T のスペクトルと磁場を印加したスペクトルの差 ( $G(H,V) - G(0,V)$ ) をプロットしたものを示した。ZBCP は磁場の印加とともにわずかに広がり、ピーク構造が押さえられる傾向にあったが、理論で予測されたようなスプリットは見られなかった。

また、別のサンプルのトンネルスペクトルにおいてみられた ZBCP は  $T = 4.2\text{K}$  で肩のような構造をもった形状であった。そこで、我々はこの ZBCP についても磁場を印加し、その依存性を観測した (図 4.8 参照)。 $T \sim 2\text{K}$  で観測し、磁場は 0~5T まで印加した。しかし、ピークのスプリットは見られず、肩のような構造は磁場を印加することによってなだらかになり、 $H=5\text{T}$  では完全に消失した。また、ピークの大きさは磁場の印加によって小さくなった。

Covington 達の報告では [9, 24]、 $T = 4.2\text{K}$  で見られた ZBCP が  $T = 1.5\text{K}$  の極低温ではスプリットし、それに磁場を 4T までかけることによってピークの現れる位置が非線型な変化を示したということである。彼らはこのことから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  表面で波動関数の時間反転対称性が破れて、 $d_{x^2-y^2}$  以外の 2 次的なオーダパラメーターが誘起されているとしているが [14, 17]、我々の実験ではこのような結果は得られなかった。我々の結果は、

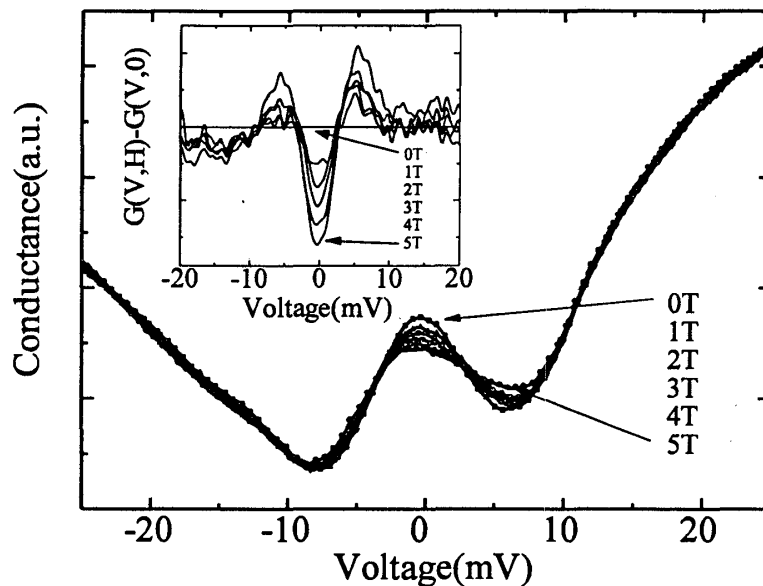


図 4.7: (110) 接合のトンネルスペクトルの磁場依存性: 磁場を 0~5T まで印加したところ、ZBCP はピーク幅がわずかに広がり、大きさは小さくなった。挿入図はそれぞれの印加磁場でのスペクトルをゼロ磁場のときからの差として表したものである。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の薄膜作製時の不純物や、エッチング時にランプ面の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  が酸素欠損などで劣化していることなどが影響していると思われる。

## 4.5 ギャップ構造の角度依存性

トンネルスペクトル中にギャップ構造の見られたものがあったので、あわせて報告する。図 4.9 にスペクトルを示したように、接合角  $0^\circ$ 、 $30^\circ$  のスペクトルにギャップ構造が見られ、 $0^\circ$  のスペクトルには  $\pm 27\text{mV}$  付近に、 $30^\circ$  のスペクトルには  $\pm 28\text{mV}$  付近と  $\pm 16\text{mV}$  付近に、電圧に対して対称な位置に見られた。挿入図は名古屋大学の田仲由喜夫助教授が  $d_{x^2-y^2}$  対称性について計算した理論曲線であるが、これによると確かに、 $0^\circ$  の理論スペクトルにはギャップ ( $\Delta_0$ ) の位置にピーク構造があり、 $30^\circ$  の理論スペクトルには  $\Delta_0$  付近と、それより低いエネルギーの位置の 2 箇所に見られる。このことから我々の実験結果は  $d_{x^2-y^2}$  対称性を支持しているといえる。

また、 $30^\circ$  のスペクトル中に見られたギャップ構造の位置の温度変化を図 4.10 に縦軸; 電圧位置、横軸;  $T_c$  で規格化した温度、として示した。4.2K で  $28\text{mV}$  付近、および  $16\text{mV}$  付近に見られた構造は低温ではほとんど変化せず、 $T = T_c$  に近づくにつれて急激に下がった。

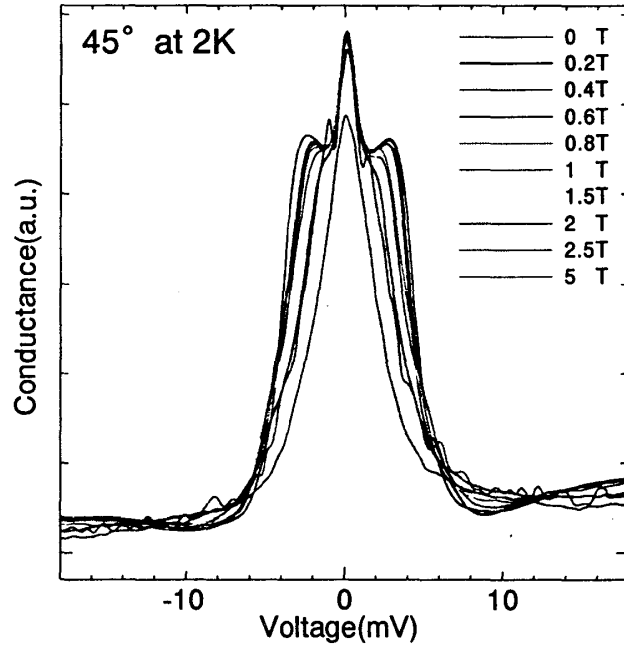


図 4.8: 接合角  $45^\circ$  のスペクトルの磁場依存性

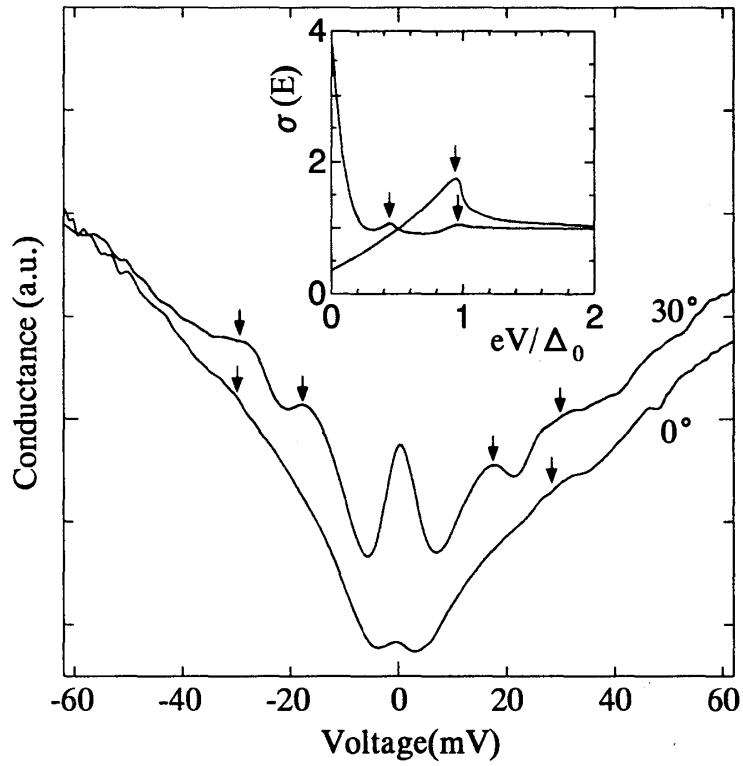


図 4.9: 接合角  $0^\circ$  と  $30^\circ$  のトンネルスペクトル:  $0^\circ$  のスペクトルには  $\pm 27\text{mV}$  付近にギャップ構造が見られ、 $30^\circ$  のスペクトルには  $\pm 28\text{mV}$  付近と  $\pm 16\text{mV}$  付近に構造が見られる。挿入図は  $d_{x^2-y^2}$  対称性について計算された理論曲線。

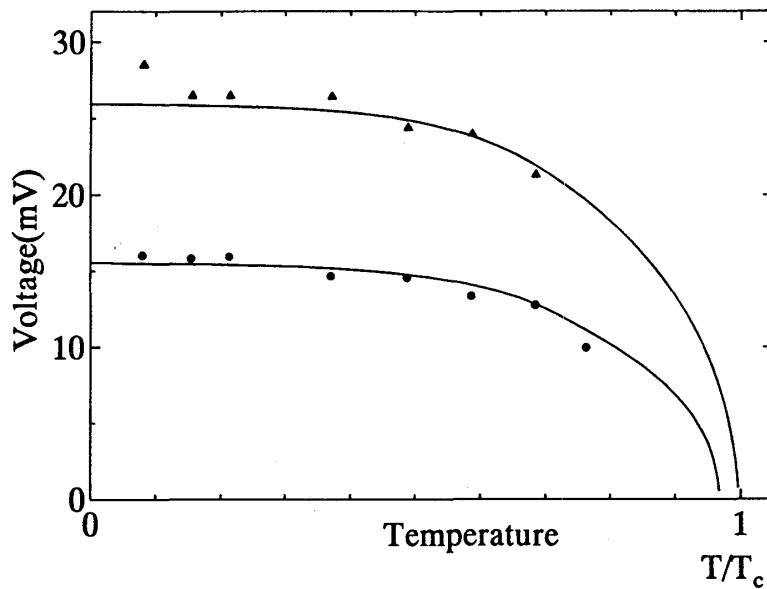


図 4.10: 30° のスペクトル中に見られたギャップ構造の位置の温度変化

## 第5章 結論

今回、我々は銅酸化物高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の対波動関数の対称性を検証することを目的として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$  トンネル接合を作製し、そのトンネルスペクトル中に現れる ZBCP を観測した。我々はトンネルスペクトルの観測実験としては初めてランプエッジ接合を用い、同一基板上にそれぞれ接合角の異なる複数の接合を同時に作製して、そのスペクトルが電流のトンネル方向に対してどのような依存性を示すか、観測を試みた。またこのとき、接合方向を任意に設定できるというランプエッジ接合の利点を活かし、従来までに行われてきた実験のような (100), (110) 接合だけではなく、より中間の角度をもつ接合を作製して実験を行った。

その結果、(110) 接合のトンネルスペクトルには ZBCP が明瞭に観測され、(100) 接合のスペクトルには ZBCP は観測されないか、もしくは観測されても (110) 接合と比較して微弱なものであった。これは  $d_{x^2-y^2}$  対称性を強く支持する結果である。(100) 接合にも ZBCP が見られた原因は接合表面の荒さによって (100) 以外の面が出てしまったためと思われる。

また、接合角が 0° (100), 15°, 24°, 30°, 45° (110) の接合についても測定を行ったところ、0° から 45° にかけて接合角が大きくなるにしたがって ZBCP は大きくなった。この ZBCP の角度依存性は  $d_{x^2-y^2}$  波理論では一次関数に近い変化をするということであったが、今回の実験結果では 45° に近づくにつれて増加量が大きくなる非線型な変化を示した。しかし、このような角度依存性は、拡張  $s$  波や  $d_{xy}$  波で予測される角度依存性とは大きく異なり、 $d_{x^2-y^2}$  波に近いふるまいであるため、酸化物高温超伝導体の対波動関数の

支配的な要素は  $d_{x^2-y^2}$  対称性である可能性が強いと言えるであろう。

ZBCP は温度に対して  $1/T$  の依存性を示した。ZBCP の温度依存性に関しては、現在までのところあまり理論研究がなされていないため、具体的なことは言えないが、他の論文などでも  $1/T$  の変化を示したという報告がある。

磁場に対しては、理論で予測されているような ZBCP のスプリットは見られず、 $H=0\sim 5\text{T}$  までの強磁場中で測定を行ったが、ZBCP はわずかではあるが小さくなる傾向にあった。また、あるサンプルでの  $45^\circ$  のスペクトルで他と異なる形状のピークが得られ、接合表面で  $s$  波が誘起されて時間反転対称性の破れた  $d+is$  波や  $s+id$  波となっている可能性が考えられたが、この構造も磁場によって小さくなる傾向にあった。これは、ミリング時の酸素欠損などによって  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  が劣化したことや不純物などによる影響が考えられる。

また、今回測定を行った中に、 $0^\circ$  と  $30^\circ$  のスペクトルにギャップ構造が見えたものがあった。 $0^\circ$  のスペクトルには1つ、 $30^\circ$  のスペクトルには2つの構造が見られ、これらは  $d_{x^2-y^2}$  波に基づく理論からの予測とよく一致する結果であった。しかし、もともと低温超伝導体に比べてギャップがはっきりしないために、高温超伝導体を用いたトンネル接合の実験ではギャップ構造の見えた報告は少ない。我々の研究においてもギャップ構造が見える場合と見えない場合があったりと、結果にばらつきがあった。 $d$  波理論によると ZBCP やギャップ構造などは接合のバリアの大きさに依存するので、接合抵抗の大きさをより正確に制御することが必要であろう。

以上のように、今回の我々の研究結果は概ね  $d_{x^2-y^2}$  波理論に沿うものであったが、エッジ面の平坦性や接合抵抗の大きさを含めた接合の特性制御をより正確に行い、再現性の良いサンプル作製プロセスを確立することが、今後の課題である。

## 第6章 謝辞

学部4年生の研究室所属から今日に至るまでの3年間、井口家成教授には超伝導に関する理論から実験に対する姿勢、また超伝導に限らず、研究一般についてさまざまな知識・考え方などをご教授いただき、大変勉強になりました。心から感謝いたします。また、共同実験者である博士3年の王芑さんには、実験技術や理論、さらには論文の読み方・調べ方など研究を進める上で必要となる様々なことを教えていただき、大変お世話になりました。また、同じく共同実験者である学部4年生の山崎浩平君にも大変お世話になりました。心から感謝いたします。有江さんには実験技術だけでなく装置の使い方や修理方法など非常に多くのことを教えていただきました。博士2年の久米さん、博士1年の杉本さんにも大変お世話になりました。また、同学年の安田君、修士1年の小林君、高橋君、山口君、学部4年の茶木君にも色々とお世話になり、大変感謝しています。最後に、学部から大学院までの6年間、経済的にも精神的にも支えてくれた両親に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] D.A.Wollman, D.J.Van Harlingen, W.C.Lee, and D.M.Ginsberg and A.J.Leggett, *Phys.Rev.Lett.* **71**, 2134 (1993).
- [2] D.A.Wollman, D.J.Van Harlingen, J.Giapintzakis, and D.M.Ginsberg, *Phys.Rev.Lett.* **74**, 797 (1995).
- [3] A.G.Sun, S.H.Han, A.S.Katz, D.A.Gajewski, B.M.Maple, and R.C.Dynes, *Phys.Rev.B* **52**, (1995).
- [4] C.R.Hu, *Phys.Rev.Lett.* **72**, 1526 (1994).
- [5] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys.Rev.Lett.* **74**, 3451 (1995).
- [6] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima, and K. Kajimura, *Phys.Rev.B* **51**, 1350 (1995).
- [7] Satoshi Kashiwaya, Yukio Tanaka, Masao Koyanagi, and Koji Kajimura, *Phys.Rev.B* **53**, 2667 (1996).
- [8] M.Covington, R.Scheuerer, K.Bloom, and L.H.Greene, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 1717 (1996).
- [9] M.Covington, M.Aprili, E.Paraoanu, L.H.Greene, F.Xu.Zhu, and C.A.Mirkin, *Phys.Rev.Lett.* **79**, 277 (1997).
- [10] L.Alff, H.Takashima, S.Kashiwaya, N.Terada, H.Ihara, Y.Tanaka, M.Koyanagi, and K.Kajimura, *Phys.Rev.B* **55**, R14757 (1997).
- [11] I.Giaever, H.R.Hart, and K.Megerle, *Phys.Rev.* **126**, 941 (1962).
- [12] G.E.Blonder, M.Tinkham, and T.M.Klapwijk, *Phys.Rev.B* **25**, 4515 (1982).
- [13] J.Appelbaum, *Phys.Rev.Lett.* **17**, 91 (1966).
- [14] M.Fogelström, D.Rainer, and J.A.Sauls, *Phys.Rev.Lett.* **79**, 281 (1997).
- [15] C.R.Hu, *Phys.Rev.B* **57**, 1266 (1998).
- [16] D.J.Van Harlingen, *Rev.Mod.Phys.* **67**, 515 (1995).
- [17] J.Yang and C.R.Hu, *Phys.Rev.B* **50**, 16766 (1994).
- [18] M.Sigrist, D.B.Bailey, and R.B Laughlin, *Phys.Rev.Lett.* **74**, 3249 (1995).
- [19] J.Bardenn, *Phys.Rev.Lett.* **6**, 57 (1961).
- [20] W.Wang, M.Yamazaki, K.Lee, and I.Iguchi, *Phys.Rev.B* **60**, 4272 (1999).
- [21] W.Wang, M.Yamazaki, K.Lee, and I.Iguchi, *Physica C*, 2000, in press.
- [22] I.Iguchi, W.Wang, M.Yamazaki, Y.Tanaka, and S.Kashiwaya, *submitted to Science*.

- [23] L.Alff, A.Beck, R.Gross, A.Marx, S.Kleefisch, Th.Bauch, H.Sato, M.Naito, and G.Koren, *Phys.Rev.B* **58**, 11197 (1998).
- [24] R.B.Laughlin, *Physica (Amsterdam)* **234C**, 280 (1994).
- [25] H.Kammerlingh Onnes, *Ledien Comm.* 120b,122b,124c (1911).
- [26] J.Bardeen, L.N.Cooper, and J.R.Schrieffer, *Phys.Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [27] J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Z.Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [28] F. and H.London, *Proc.Roy.Soc.(London)* **A149**, 71 (1935).
- [29] H.fröhlich, *Phys.Rev.* **79**, 845 (1950).
- [30] Y.Tanuma, Y.Tanaka, M.Yamashiro, and S.Kashiwaya, *Physica C* **293**, 234–238 (1997).
- [31] Y.Tanuma, Y.Tanaka, and M.Yamashiro, *Phys.Rev.B* **57**, 7997 (1998).
- [32] M.ティンカム, 「超伝導現象」, 産業図書株式会社.
- [33] 菅野卓雄, 「集積回路プロセス技術シリーズ 半導体ドライエッチング技術」, 産業図書株式会社.
- [34] 中島貞雄, 「新物理学シリーズ9 超伝導入門」, 培風館.
- [35] A.バローネ, G.パルテノ, 「ジョセフソン効果の物理と応用」, 近代科学社.
- [36] 井口家成, 「非平衡超伝導」, 日本物理学会誌 第35巻, 第4号 314 (1980).
- [37] 日本物理学会 編, 「超伝導」, 丸善株式会社.
- [38] 内野倉國光, 前田京剛, 寺崎一郎, 「高温超伝導体の物性」, 培風館.
- [39] 福山秀敏, 石川征靖, 武居文彦, 「セミナー高温超伝導」, 丸善株式会社.
- [40] 御子柴宣夫, 鈴木克生, 「超伝導物理入門」, 培風館.
- [41] 恒藤敏彦, 「超伝導の探究」, 岩波書店.
- [42] セイコー電子工業株式会社, 「SFA300 原子間力顕微鏡取扱説明書」.
- [43] ION TECH, INC., 「イオン源電源 MPS-3000 マニュアル, 3cm フィラメントカソードイオン源マニュアル」.